

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2005 年 8 月 25 日 (25.08.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/078017 A1

(51) 国際特許分類: C08L 67/00, 23/00, 51/06, 53/00

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/001903

(22) 国際出願日: 2005 年 2 月 9 日 (09.02.2005)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願2004-038370 2004 年 2 月 16 日 (16.02.2004) JP

特願2004-039166 2004 年 2 月 17 日 (17.02.2004) JP

特願2004-039167 2004 年 2 月 17 日 (17.02.2004) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三井化学株式会社 (MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒1057117 東京都港区東新橋一丁目 5 番 2 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 篠田 法正 (SHIN-ODA, Hosei) [JP/JP]; 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0-3 2 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 加嶋 毅 (KASHIMA, Takeshi) [JP/JP]; 〒8368610 福岡県大牟田市浅牟田町 3 0 三井化学株式会社内 Fukuoka (JP). 塩治 昌弘 (ENNA, Masahiro) [JP/JP]; 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0-3 2 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 古城 真一 (KOJOH, Shinichi) [JP/JP]; 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0-3 2 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 金子 英之 (KANEKO, Hideyuki) [JP/JP]; 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0-3 2 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 松尾 真吾 (MATSUO, Shingo) [JP/JP]; 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0-3 2 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 川原 信夫 (KAWA-HARA, Nobuo) [JP/JP]; 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長

浦 5 8 0-3 2 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 松木 智昭 (MATSUGI, Tomoaki) [JP/JP]; 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0-3 2 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 松田 裕一 (MATSUDA, Yuichi) [JP/JP]; 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0-3 2 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 小野木 隆行 (ONOGI, Takayuki) [JP/JP]; 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0-3 2 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 影山 文雄 (KAGEYAMA, Fumio) [JP/JP]; 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0-3 2 三井化学株式会社内 Chiba (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: COPOLYMER-CONTAINING ALIPHATIC POLYESTER RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: 共重合体を含む脂肪族ポリエステル樹脂組成物

(57) Abstract: [PROBLEMS] To provide a resin composition containing aliphatic polyester resin that excels in heat resistance and impact resistance, and provide, produced from the resin composition, automobile material parts, home electric appliance material parts and electrical/electronic material parts. [MEANS FOR SOLVING PROBLEMS] There is provided specified resin composition (D) excelling in heat resistance and impact resistance, comprising aliphatic polyester resin (A), polyolefin resin (B) and modified polyolefin resin (C). Further, there is provided molding of automobile material parts, home electric appliance material parts, electrical/electronic material parts, etc. from the resin composition (D).

(57) 要約: [課題] 耐熱性、耐衝撃性に優れる脂肪族ポリエステル樹脂を含む樹脂組成物および、該樹脂組成物からなる自動車材料部品、家電材料部品および、電気・電子材料部品の提供。[解決手段] 脂肪族ポリエステル樹脂 (A)、ポリオレフィン樹脂 (B) および変性ポリオレフィン樹脂 (C) を含んでなる、耐熱性および耐衝撃性に優れる特定の樹脂組成物 (D) の調製、並びに該樹脂組成物 (D) を用いて自動車材料部品、家電材料部品および、電気・電子材料部品等を成形する。



WO 2005/078017 A1

明 細 書

共重合体を含む脂肪族ポリエステル樹脂組成物

技術分野

- [0001] 本発明は、脂肪族ポリエステル樹脂(A)、ポリオレフィン樹脂(B)および変性ポリオレフィン樹脂(C)を含んでなることを特徴とする樹脂組成物(D)、および該樹脂組成物(D)から得られる耐熱性、耐衝撃性の優れた樹脂組成物に関するものである。

背景技術

- [0002] 地球環境問題への意識が高まる中、化石原料、石油資源の枯渇、二酸化炭素の増大が問題視されている結果、脂肪族ポリエステルなどの生分解性樹脂・植物を原料として合成する樹脂の研究開発が活発に行われている。脂肪族ポリエステルの中でも特に、優れた成形性を有するポリ乳酸は、とうもろこし等の穀物資源から発酵により得られる乳酸を原料とする、植物由来の樹脂として注目されている。しかしながら、ポリ乳酸は、固くて脆いという欠点に加え、結晶化速度が遅く、耐熱性が低いため、用途展開に限界があった。特に、例えば、ポリ乳酸非晶成形体の場合、軟化温度が60℃未満であるため、日常の使用環境下において、白化、変形等を生じやすいという問題点が指摘されている。また、乳酸系樹脂はその剛直な分子構造のために、衝撃強度が劣り脆いという欠点があり、これら乳酸系樹脂の改良が望まれている。
- [0003] 樹脂の物性改良方法として従来から知られているものに、ポリマーブレンドあるいはポリマーアロイと言われる技術がある。種々の樹脂を強制的に混合、混練し、耐衝撃性や柔軟性、剛性、耐熱性の向上が図られている。脂肪族ポリエステルに異種の樹脂を混合して物性を改良する試みもいくつか行われており。例えば、特許文献1にはポリ乳酸にシンジオタクティックポリプロピレンを1〜15重量%混合して得られる耐衝撃性の向上したポリ乳酸系樹脂組成物が開示されている。また、特許文献2には、ポリ乳酸に変性オレフィン化合物を混合し、ポリ乳酸の耐衝撃性を向上させる方法が開示されている。また、特許文献3には、ポリ乳酸と熱可塑性エラストマー(エチレン-プロピレン-ジエンゴム)とが混合された、溶融特性、機械特性、耐衝撃性が改善された、ポリ乳酸系組成物が開示されている。

- [0004] しかしながら、ポリ乳酸に異種樹脂を混合して耐熱性を向上させる方法はほとんど知られておらず、特にポリ乳酸に例えば結晶化速度の速いポリプロピレンをブレンドして耐熱性を向上させる試みは知られていない。上記特許文献1では、ブレンドするポリプロピレンは、低結晶性のシンジオタクティックポリプロピレン(結晶化度40%以下)を少量使用することが記載されている。通常の高結晶性ポリプロピレン(結晶化度60〜70%)を使用すると混合分散状態が不良となり好ましくないとしている。また、シンジオタクティックポリプロピレンの使用量は15重量%以下に限定されており、15重量%を超えると均一な組成物が得られないことが記載されている。ポリ乳酸に低結晶性のシンジオタクティックポリプロピレンを15重量%以下の少量混合しただけでは、十分な耐熱性を実現することは不可能である。ポリオレフィン樹脂とポリ乳酸系樹脂の相容性は極端に低く、単に両者をブレンド、混練しただけでは、相分離、非相容となり、期待する物性(特に耐熱性)を得ることは困難である。
- [0005] 一方、脂肪族ポリエステル樹脂の耐衝撃性を改良する方法として、例えば特許文献1にはポリ乳酸に変性オレフィンを添加する方法が開示されている。特許文献4では軟質性の他の脂肪族ポリエステルとポリ乳酸との共重合体を添加する方法が開示されている。また、非特許文献1では脂肪族ポリエステルであるポリイプシロンカプロラク톤を添加する方法が開示されている。しかしながら、これらの方法による衝撃強度の向上は十分ではなく、衝撃強度を改良する改質剤を多量に添加する必要があるために成形性や耐熱性が低下するという問題があった。
- [0006] ところで、樹脂の衝撃強度を改良する方法としては、軟質性のゴムを樹脂中に分散させる方法が広く知られている。樹脂中に分散させたゴムの粒子系を数 μ m程度以下とすることが衝撃強度の改良に有効であることが知られている。しかしながら、一般に2種の高分子は互いに相容しがたいため、樹脂に添加したゴムの粒子径は非常に大きなものとなり、衝撃強度も改良されない。そこで2種の高分子の相容性を改善するような相容化剤を添加し、異種高分子間の界面張力を低下させることにより、ゴムの分散状態を大きく改良することができる。
- [0007] ゴムの分散状態を改善させる相容化剤としては、相容化させたい2種の高分子をそれぞれブロックとして持つものの効果が優れるとされ、非特許文献2にはポリ乳酸とポ

リエチレンのブロック重合体をポリ乳酸と直鎖状低密度ポリエチレンのブレンド物に添加することにより、ポリ乳酸の衝撃強度が大幅に向上することが記載されている。しかしながら、ポリ乳酸とポリエチレンのブロック重合体は重合方法が煩雑でコスト高になりやすいなどの欠点があった。

- [0008] また、微分散させるゴムと樹脂との相容性を向上させることにより、ゴムを樹脂中に微分散させることができる。ゴムと樹脂との相容性を向上させる方法の一つとして、ゴムに樹脂と相容性の良い部位を付加させる方法がある。例えば、非特許文献3にはゴム補強ポリスチレン(HIPS)ではゴムにスチレンをグラフトさせてスチレン系樹脂中に分散させることにより、衝撃強度が向上することが記載されている。しかしながら、スチレン系樹脂のようなビニル系のポリマーと異なり、乳酸系樹脂のようなエステル縮合系のポリマーでは、衝撃強度の改良に有効なゴムとのブロック共重合体、グラフト共重合体、ランダム共重合体の製造が困難であった。

特許文献1:特開平10-251498号公報(1-4ページ)

特許文献2:特開平9-316310号公報(1-4ページ)

特許文献3:特開2002-37987号公報(1-5ページ)

特許文献4:特開平11-124495号公報(1-5ページ)

非特許文献1:MACROMOLECULAR CHEMICAL and PHYSICS 1996年発行 197巻 1503-1523ページ

非特許文献2:JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE 2003年発行 89巻 3757-3768ページ

非特許文献3:ポリマーABCハンドブック 高分子学会 高分子ABC研究会編 2001年1月1日発行 372-379ページ

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0009] 本発明が解決しようとする課題は、脂肪族ポリエステル樹脂(A)とポリオレフィン樹脂(B)との相容性を向上させ、樹脂組成物中の島相が微分散化することにより、耐熱性および耐衝撃性の向上した樹脂組成物(D)を得ることである。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは、脂肪族ポリエステル樹脂(A)、ポリオレフィン樹脂(B)、及び変性ポリオレフィン樹脂(C)を含む樹脂組成物(D)、および該樹脂組成物(D)から得られる耐熱性および耐衝撃性の優れた成形物が上記の課題を解決する優れた特性を有することを見出し、本発明に到達した。

[0011] 本発明は以下により特定される。

(1) 脂肪族ポリエステル樹脂(A) 1〜99重量部、ポリオレフィン樹脂(B) 99〜1重量部(ただし(A)と(B)の合計を100重量部とする) 及び変性ポリオレフィン樹脂(C)を0.1〜100重量部含んでなることを特徴とする樹脂組成物(D)である。

(2) 前記変性ポリオレフィン樹脂(C)が(C-1)、(C-2)、(C-3)からなる群より選ばれた少なくとも1種を0.1〜100重量部含んでなることを特徴とする樹脂組成物(D)である。

(C-1) プロピレン系ポリオレフィンセグメント(a)と乳酸を構成成分として含むセグメント(b)とが共有結合を介してブロック状および／またはグラフト状に結合している構造を有する共重合体であり、プロピレン系ポリオレフィンセグメント(b)の数平均分子量が1000以上10万以下であり、乳酸を構成成分として含むセグメント(a)の数平均分子量が1000以上20万以下であり、プロピレン系ポリオレフィンセグメント(a)と乳酸を構成成分として含むセグメント(b)の重量組成が10／90〜90／10である共重合体。

(C-2) アクリル単位を構成成分として含むセグメントとエチレン系ポリオレフィンセグメントが共有結合を介してブロック状および／またはグラフト状および／またはランダム状に結合している構造を有する共重合体。

(C-3) アクリル単位を構成成分として含むセグメントとプロピレン系ポリオレフィンセグメントが共有結合を介してブロック状および／またはグラフト状および／またはランダム状に結合している構造を有する共重合体。

(3) プロピレン系ポリオレフィンセグメント(a)と乳酸を構成成分として含むセグメント(b)とが共有結合を介してブロック状および／またはグラフト状に結合している構造を有する共重合体であり、プロピレン系ポリオレフィンセグメント(b)の数平均分子量が1000以上10万以下であり、乳酸を構成成分として含むセグメント(a)の数平均分子量が

が1000以上20万以下であり、プロピレン系ポリオレフィンセグメント(a)と乳酸を構成成分として含むセグメント(b)の重量組成が10/90ー90/10である変性ポリオレフィン樹脂(C-1)である。

(4)ポリオレフィン樹脂にヒドロキシル基を有するビニルモノマーがグラフト反応した変性ポリオレフィン樹脂の存在下で、ラクチドまたは乳酸を含むモノマーを重合させると、あるいはビニルモノマーとラクチドまたは乳酸を含むモノマーの重合体とポリオレフィンを反応させることを特徴とする上記(1)ー(3)記載の変性ポリオレフィン樹脂(C-1)の製造方法である。

(5)前記変性ポリオレフィン樹脂(C-2)がアクリル酸単位を構成成分として含むセグメントとエチレン系ポリオレフィンプロックを有する共重合体である、上記(1)および(2)記載の樹脂組成物(D)である。

(6)前記変性ポリオレフィン樹脂(C-2)がメタクリル酸メチル単位を構成成分として含むセグメントとエチレン系ポリオレフィンプロックを有する共重合体である、上記(1)および(2)記載の樹脂組成物(D)である。

(7)前記変性ポリオレフィン樹脂(C-3)がアクリル酸単位を構成成分として含むセグメントとプロピレン系ポリオレフィンプロックを有する共重合体である、上記(1)および(2)記載の樹脂組成物(D)である。

(8)前記変性ポリオレフィン樹脂(C-3)がメタクリル酸メチル単位を構成成分として含むセグメントとプロピレン系ポリオレフィンプロックを有する共重合体である、上記(1)および(2)記載の樹脂組成物(D)である。

(9)脂肪族ポリエステル樹脂(A)40ー99重量部、ポリオレフィン樹脂(B)60ー1重量部(ただし、(A)と(B)の合計を100重量部とする)及び変性ポリオレフィン樹脂(C)として(C-1)、(C-2)、(C-3)からなる群より選ばれた少なくとも1種を0.1ー50重量部含んでなる樹脂組成物から得られる軟化温度が60℃以上であることを特徴とする樹脂組成物(D)である。

(10)脂肪族ポリエステル樹脂(A)40ー99重量部、ポリオレフィン樹脂(B)60ー1重量部(ただし、(A)と(B)の合計を100重量部とする)及び変性ポリオレフィン樹脂(C)として(C-1)、(C-2)、(C-3)からなる群より選ばれた少なくとも1種を0.1ー50重

量部含んでなる樹脂組成物から得られるアイゾッド衝撃強度が100J/m以上であることを特徴とする樹脂組成物(D)である。

(11) 上記(1)記載の樹脂組成物(D)からなる自動車材料部品である。

(12) 上記(1)記載の樹脂組成物(D)からなる家電材料部品である。

(13) 上記(1)記載の樹脂組成物(D)からなる電気・電子材料部品である。

発明の効果

- [0012] 本発明者らは、脂肪族ポリエステル樹脂(A) 1〜99重量部、ポリオレフィン樹脂(B) 99〜1重量部(ただし、(A)と(B)の合計を100重量部とする)及び変性ポリオレフィン樹脂(C)を0.1〜100重量部を含んでなることを特徴とする樹脂組成物(D)、および該樹脂組成物(D)から得られる耐熱性、耐衝撃性の優れた成形物を提供することである。

発明を実施するための最良の形態

- [0013] 以下、本発明について詳細に説明する。

[脂肪族ポリエステル樹脂(A)]

本発明で使用する脂肪族ポリエステル樹脂(A)とは、二塩基酸を含む多価カルボン酸とジオールを含む多価アルコールの重縮合物、ヒドロキシ酸の重縮合物、ラク톤の開環重合物等である。具体的には、例えばポリ乳酸、ポリグリコール酸、乳酸−グリコール酸共重合体、ポリヒドロキシブチレート、ポリブチレンサクシネート、ポリビニルアルコール、酢酸セルロース、ポリエチレンサクシネート、ポリカプロラクトン、ポリブチレンサクシネートアジペート変性、ポリブチレンサクシネートカーボネート変性、ポリブチレンアジペート・テレフタレート、でんぷん等が挙げられる。本発明における脂肪族ポリエステル樹脂としては、重合体構成成分として乳酸単位を50モル%以上含む乳酸系樹脂が好ましく用いられる。

- [0014] ここで使用する「乳酸系樹脂」なる言葉は、L-乳酸単位及び／またはD-乳酸単位を少なくとも50モル%以上、好ましくは75モル%以上含有する重合体を主成分とする重合体組成物を意味するものであり、乳酸の重縮合や乳酸の環状二量体であるラクチドの開環重合によって合成される。乳酸と共重合可能な他のモノマーが共重合されたものでもよい。

- [0015] さらに好ましくは乳酸単位が100モル%のポリ乳酸である。また、ポリ乳酸系樹脂には、乳酸単位が50モル%以上含有された重合体以外に、該重合体の性質を著しく損なわない範囲で他の樹脂、添加物等が混合された組成物であってもよい。
- [0016] 乳酸と共重合可能なモノマーとしては、ヒドロキシカルボン酸（例えば、グリコール酸、カプロン酸等）、脂肪族多価アルコール（例えば、ブタンジオール、エチレングリコール等）や脂肪族多価カルボン酸（例えば、コハク酸、アジピン酸等）が挙げられる。乳酸系樹脂がコポリマーの場合、コポリマーの配列の様式は、ランダム共重合体、交替共重合体、ブロック共重合体、グラフト共重合体等のいずれの様式でもよい。さらに、これらは少なくとも一部が、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、エチレングリコール／プロピレングリコール共重合体、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 9-ノナンジオール、ネオペンチルグリコール、ポリテトラメチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン等の二官能以上等の多価アルコール、キシリレンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート等のような多価イソシアネートやセルロース、アセチルセルロースやエチルセルロース等のような多糖類等が共重合されたものでもよく、少なくとも一部が、線状、環状、分岐状、星形、三次元網目構造、等のいずれの構造をとってもよく、何ら制限はない。
- [0017] また、脂肪族ポリエステル樹脂(A)の重量平均分子量は好ましくは5万以上100万以下であり、より好ましい重量平均分子量の範囲は10万以上50万以下である。
- [0018] [ポリオレフィン樹脂(B)]
- 本発明で使用する「ポリオレフィン樹脂(B)」なる言葉は、炭素原子数が2-20のオレフィンから導かれる繰返し単位からなる重合体を意味するものであり、具体的には炭素原子数が2-20のオレフィンから選ばれるオレフィンの単独重合体または共重合体である。また、これらオレフィンの重合体の混合物を含む。このポリオレフィンのセグメントが立体規則性を有する場合は、アイソタクティックポリオレフィン、シンジオタクティックポリオレフィンのいずれであってもよい。
- [0019] 炭素原子数が2-20のオレフィンとしては、例えば直鎖状または分岐状の α -オレフ

イン、環状オレフィン、芳香族ビニル化合物、共役ジエン、非共役ジエンなどが挙げられる。直鎖状または分岐状の α -オレフィンとして具体的には、例えばエチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4, 4-ジメチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4, 4-ジメチル-1-ヘキセン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどの炭素原子数2-20、好ましくは2-10のものが挙げられる。

[0020] 環状オレフィンとしては、シクロペンテン、シクロヘプテン、ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、テトラシクロドデセン、ビニルシクロヘキサンなどの炭素原子数が3-20、好ましくは5-15のものが挙げられる。芳香族ビニル化合物としては、例えばスチレン、および α -メチルスチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*o*, *p*-ジメチルスチレン、*o*-エチルスチレン、*m*-エチルスチレン、*p*-エチルスチレンなどのモノまたはポリアルキルスチレンが挙げられる。

[0021] 共役ジエンとしては、例えば1, 3-ブタジエン、イソプレン、クロロプレン、1, 3-ペンタジエン、2, 3-ジメチルブタジエン、4-メチル-1, 3-ペンタジエン、1, 3-ペンタジエン、1, 3-ヘキサジエン、1, 3-オクタジエンなどの炭素原子数が4-20、好ましくは4-10のものが挙げられる。非共役ジエンとしては、例えば1, 4-ペンタジエン、1, 4-ヘキサジエン、1, 5-ヘキサジエン、1, 4-オクタジエン、1, 5-オクタジエン、1, 6-オクタジエン、1, 7-オクタジエン、2-メチル-1, 5-ヘキサジエン、6-メチル-1, 5-ヘプタジエン、7-メチル-1, 6-オクタジエン、4-エチリデン-8-メチル-1, 7-ノナジエン、4, 8-ジメチル-1, 4, 8-デカトリエン (DMDT)、ジシクロペンタジエン、シクロヘキサジエン、ジシクロオクタジエン、メチレンノルボルネン、5-ビニルノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-イソプロピリデン-2-ノルボルネン、6-クロロメチル-5-イソプロペンル-2-ノルボルネン、2, 3-ジイソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-エチリデン-3-イソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-プロペニル-2, 2-ノルボルナジエンなどの炭素原子数5-20、好ましくは5-10のものが挙げられる。

[0022] また、脂肪族ポリエステル樹脂(A)および変性ポリオレフィン樹脂(C)を含んでなる樹脂組成物(D)に添加するポリオレフィン樹脂(B)の添加量や種類を適切に選択することにより、耐衝撃性や剛性、耐熱性その他の物性とのバランスを取ることができる。特に耐熱性、耐衝撃性の向上した樹脂組成物を得る場合には、脂肪族ポリエステル樹脂として乳酸系樹脂を用いることが好ましく、また、ポリ乳酸(重量平均分子量(Mw):2,000〜1,000,000)を用いることがさらに好ましい。一方、ポリオレフィン樹脂としてはガラス転移点(Tg)が低いものを選ぶことにより、耐熱性と耐衝撃性を併せて持つ樹脂組成物を得ることができる。用いるポリオレフィン樹脂としては、ポリエチレン、アイソタクティックポリプロピレン、アタクティックブロックポリプロピレンなどから選ばれる結晶化速度の速いポリオレフィン(Mw:5,000〜1,000,000)を少なくとも1種用いることが好ましく、アイソタクティックポリプロピレンがさらに好ましい。また、耐衝撃性を向上させるためにポリオレフィン樹脂として、炭素原子数が2〜20のオレフィンから選ばれるオレフィンの共重合体を使用することが好ましい。

[0023] [変性ポリオレフィン樹脂(C)]

本発明に係る変性ポリオレフィン樹脂(C)とはポリオレフィンセグメントとオレフィン以外の極性を有するセグメントとがブロック状および／またはグラフト状および／またはランダム状に結合している構造を有する共重合体である。極性を有するセグメントはその目的に応じて分子鎖長を変更することができ、モノマーであってもポリマーであっても良い。また、これらは単独で用いても混合物で用いても構わない。変性ポリオレフィン樹脂(C)として好ましくはポリオレフィンセグメントと乳酸を構成成分として含むセグメントおよび／またはアクリル単位を構成成分として含むセグメントが共有結合を介してブロック状および／またはグラフト状および／またはランダム状に結合している構造を有する共重合体であり、さらに好ましくは下記に記す(C-1)、(C-2)、(C-3)である。また、これらは単独で用いても混合物で用いても構わない。

(C-1) プロピレン系ポリオレフィンセグメント(a)と乳酸を構成成分として含むセグメント(b)とが共有結合を介してブロック状および／またはグラフト状に結合している構造を有する共重合体であり、プロピレン系ポリオレフィンセグメント(b)の数平均分子量が1000以上10万以下であり、乳酸を構成成分として含むセグメント(a)の数平均分

子量が1000以上20万以下であり、プロピレン系ポリオレフィンセグメント(a)と乳酸を構成成分として含むセグメント(b)の重量組成が10/90〜90/10である共重合体。

(C-2) アクリル単位を構成成分として含むセグメントとエチレン系ポリオレフィンセグメントが共有結合を介してブロック状および／またはグラフト状および／またはランダム状に結合している構造を有する共重合体。

(C-3) アクリル単位を構成成分として含むセグメントとプロピレン系ポリオレフィンセグメントが共有結合を介してブロック状および／またはグラフト状および／またはランダム状に結合している構造を有する共重合体。

[0024] [変性ポリオレフィン樹脂(C-1)]

以下、本発明に係るプロピレン系ポリオレフィンセグメント(a) (以下、セグメント(a)と略す。)と乳酸を構成成分として含むセグメント(b) (以下、セグメント(b)と略す。)が共有結合を介してブロック状および／またはグラフト状に結合している構造を有する変性ポリオレフィン樹脂(C-1)について説明する。

セグメント(a)としては、プロピレンを構成単位として少なくとも1モル%以上、好ましくは10モル%以上、さらに好ましくは50モル%以上含むものであり、他の構成成分としては α -オレフィンとしては、エチレンまたは炭素原子数4〜20の α -オレフィン、具体的には1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4, 4-ジメチル-1-ヘキセン、4, 4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセンなどがあげられる。これらは1種単独で使用することもできるし、2種以上を組み合わせることもできる。耐熱性の向上した樹脂組成物(D)に有用な変性ポリオレフィン樹脂(C-1)のセグメントとしては、ポリオレフィンセグメント(a)がプロピレン系ポリオレフィンであることが特に好ましい。

[0025] セグメント(a)の数平均分子量は1000以上10万以下、好ましくは2000以上8万以下、さらに好ましくは3000以上、5万以下である。

[0026] セグメント(b)としては乳酸を構成成分として1モル%以上、好ましくは10モル%以上

、さらに好ましくは50モル%以上含むものであり、他の構成成分としてはヒドロキシカルボン酸(例えば、グリコール酸、カプロン酸等)、脂肪族多価アルコール(例えば、ブタンジオール、エチレングリコール等)や脂肪族多価カルボン酸(例えば、コハク酸、アジピン酸等)が挙げられる。これらは1種単独で使用することもできるし、2種以上を組み合わせ使用することもできる。耐熱性、耐衝撃性の向上した樹脂組成物(D)に有用な変性ポリオレフィン樹脂(C-1)のセグメントとしては、乳酸を構成成分とするセグメント(b)が乳酸系樹脂であることが好ましい。

- [0027] セグメント(b)の数平均分子量は1000以上20万以下であり、好ましくは2000以上10万以下、さらに好ましくは3000以上、8万以下である。セグメント(b)の分子量が20万以上になると変性ポリオレフィン樹脂(C-1)の粘度が高くなり、樹脂組成物(D)の中で分散し難くなる。セグメント(b)の分子量が1000以下になると相容化剤としての性能が低下し、島相の分散粒径が大きくなる。
- [0028] セグメント(a)とセグメント(b)の重量組成は、1/99～90/10であり、好ましくは5/95～20/80であり、さらに好ましくは10/90～70/30である。
- [0029] 変性ポリオレフィン樹脂(C-1)とはセグメント(a)とセグメント(b)が共有結合、好ましくはエステル結合を介してブロック状および/またはグラフト状に結合している構造を有する共重合体を意味する。
- [0030] 本発明で用いるグラフトなる言葉は、ポリマー鎖中にモノマーおよび/またはポリマーが共有結合を介して結合している状態を示し、共有結合のポリマー鎖中の部位は、ポリマー主鎖、側鎖、末端のいずれでもよく、また、複数部位でもよい。
- [0031] 変性ポリオレフィン樹脂(C-1)の製造方法は特に限定されない。公知公用の方法を用いることができる。例えば、プロピレン系ポリオレフィンセグメントと乳酸を構成成分として含むセグメントとがブロック状に結合した共重合体は、例えば特開2001-270924号公報に開示されている方法によって製造することができる。すなわち少なくとも片末端に、13族元素が結合した末端または不飽和結合末端を持つポリオレフィンを製造し、次いで該末端を水酸基やアルミニウムオキサイド等に変換し、さらに該ポリオレフィンの存在下にラクチドまたは乳酸を重合させる方法である。
- [0032] 本発明に係る変性ポリオレフィン樹脂(C-1)の好ましい製造方法の一つは、ポリオレ

フィン樹脂にヒドロキシル基を有するビニルモノマーがグラフト反応した変性ポリオレフィン樹脂の存在下で、ラクチドまたは乳酸を含むモノマーを重合させる方法である。

[0033] 本発明に用いられるセグメント(a)として用いる変性ポリオレフィン樹脂はポリオレフィン樹脂(a1)にヒドロキシル基を有するビニルモノマー(a2)がグラフト重合したグラフト変性ポリオレフィン樹脂である。ヒドロキシル基を有するビニルモノマー(a2)のグラフト量はポリオレフィン樹脂(a1)およびビニルモノマー(a2)の合計に対して0.1〜10重量%、好ましくは0.5〜10重量%、さらに好ましくは1〜10重量%である。

[0034] 上記ポリオレフィン樹脂(a1)としては、好ましくはプロピレン系ポリオレフィンであり、プロピレンの単独重合体、またはプロピレンと他の α -オレフィンとのランダムまたはブロック共重合体を用いることができる。プロピレンと共重合される他の α -オレフィンとしては、エチレンまたは炭素原子数4〜20の α -オレフィン、具体的には1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセンなどがあげられる。これらは1種単独で使用することもできるし、2種以上を組み合わせ使用することもできる。

[0035] 前記ポリオレフィン樹脂(a1)のDSCで測定した融点(T_m)は70〜180℃、好ましくは90〜170℃である。

[0036] 前記ポリオレフィン樹脂(a1)にグラフトさせるヒドロキシル基を有するビニルモノマー(a2)としては、例えば2-ヒドロキシエチルメタクリレート(HEMA)、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート等をあげることができる。これらの中では2-ヒドロキシエチルメタクリレート(HEMA)が最も好ましい。ヒドロキシル基を有するビニルモノマーは1種単独で使用することもできるし、2種以上を組み合わせ使用することもできる。

[0037] 本発明に用いられるセグメント(a)を製造するには公知の方法が採用できるが、前記ポリオレフィン樹脂(a1)、ヒドロキシル基を有するビニルモノマー(a2)およびラジカル重合開始剤(c)を混合後、例えば押出機で熔融混練することができる。

- [0038] 前記ポリオレフィン樹脂(a1)とヒドロキシル基を有するビニルモノマー(a2)との配合割合は前記グラフト量のポリプロピレン系ポリオレフィンセグメント(a)が得られれば特に限定されないが、通常ポリオレフィン樹脂(a1)100重量部に対して、ヒドロキシル基を有するビニルモノマー(a2)が0.1〜20重量部、好ましくは0.5〜15重量部、さらに好ましくは1〜10重量部の割合であるのが望ましい。
- [0039] 前記ポリオレフィン樹脂(a1)にヒドロキシル基を有するビニルモノマー(a2)をグラフト重合する際に用いられるラジカル重合開始剤(c)としては、具体的には3,5,5-トリメチルヘキサノイルペルオキシド(1)、オクタノイルペルオキシド(2)、デカノイルペルオキシド(3)、ラウロイルペルオキシド(4)、こはく酸ペルオキシド(5)、アセチルペルオキシド(6)、*t*-ブチルペルオキシ(2-エチルヘキサノエート)(7)、*m*-トルオイルペルオキシド(8)、ベンゾイルペルオキシド(9)、*t*-ブチルペルオキシイソブチレート(10)、1,1-ビス(*t*-ブチルペルオキシ)3,5,5-トリメチルシクロヘキサン(11)、1,1-ビス(*t*-ブチルペルオキシ)シクロヘキサン(12)、*t*-ブチルペルオキシマレイン酸(13)、*t*-ブチルペルオキシラウレート(14)、*t*-ブチルペルオキシ-3,5,5-トリメチルシクロヘキサノエート(15)、シクロヘキサノンペルオキシド(16)、*t*-ブチルペルオキシイソプロピルカルボネート(17)、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルペルオキシ)ヘキサン(18)、*t*-ブチルペルオキシアセテート(19)、2,2-ビス(*t*-ブチルペルオキシ)ブタン(20)、*t*-ブチルペルオキシベンゾエート(21)、*n*-ブチル-4,4-ビス(*t*-ブチルペルオキシ)バレレート(22)、ジ-*t*-ブチルペルオキシイソフタレート(23)、メチルエチルケトンペルオキシド(24)、 α , α' -ビス(*t*-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼン(25)、ジクミルペルオキシド(26)、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)ヘキサン(27)、*t*-ブチルクミルペルオキシド(28)、ジイソプロピルベンゼンヒドロペルオキシド(29)、ジ-*t*-ブチルペルオキシド(30)、*p*-メンタンヒドロペルオキシド(31)、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)ヘキシン-3(32)、1,1,3,3-テトラメチルブチルヒドロペルオキシド(33)、2,5-ジメチルヘキサノ-2,5-ジヒドロペルオキシド(34)、クメンヒドロペルオキシド(35)、*t*-ブチルヒドロペルオキシド(36)などがあげられる。これらの中では特に(12)〜(36)の化合物が好ましい。
- [0040] 前記ラジカル重合開始剤(c)の配合量は、前記ポリオレフィン樹脂(a1)100重量部

に対して0.01〜10重量部、好ましくは1〜10重量部、さらに好ましくは1〜5重量部であるのが望ましい。ラジカル重合開始剤(c)の配合量が0.01重量部未満である場合には、ヒドロキシル基を有するビニルモノマー(a2)のグラフト重合およびポリオレフィン樹脂(a1)に対するラジカル開始点の生成が不十分となるため、十分な加工性の改良効果を呈するポリプロピレン系ポリオレフィンセグメント(a)を得ることが困難となるようになり、また10重量部を超える場合には、ラジカル重合開始剤(c)が過剰であることから、ポリプロピレン系ポリオレフィンセグメント(a)の分子量が低下して実用に供しにくくなる。

- [0041] 本発明にかかる変性ポリオレフィン樹脂(C-1)の製造方法は、ポリプロピレン系ポリオレフィンセグメント(a)の存在下にラクチドまたは乳酸を主成分とするモノマーを重合させる方法が挙げられる。ポリプロピレン系ポリオレフィンセグメント(a)に含有される水酸基からラクチド、乳酸またはその他のモノマーが重合するため、乳酸を構成成分として含むセグメント(b)とプロピレン系ポリオレフィンセグメント(a)が共有結合を介してブロック状およびまたはグラフト状に結合している構造をもつ変性ポリオレフィン樹脂(C-1)が生成する。
- [0042] 上記ラクチド及び乳酸以外のその他のモノマーとしては、カプロラクトン、プロピオラクトン、ブチロラクトン等の環状エステル(ラクトン)類、ヒドロキシブタン酸、ヒドロキシプロパン酸等のヒドロキシアルカン酸類を用いることができる。
- [0043] 上記ラクチド及び乳酸以外のその他のモノマーの配合量はプロピレン系ポリオレフィンセグメント(a)100重量部に対して1〜10000重量部、好ましくは5〜5000重量部、さらに好ましくは10〜1000重量部である。
- [0044] ラクチド、乳酸またはその他のモノマーの重合を行う際、好ましくは溶媒を使用する。例えばヘキサン、ヘプタン、デカンなどの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサンなどの脂環式炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン(THF)、ジグリムなどのエーテル系溶媒などが用いられる。これらの溶媒は、1種単独または2種以上組み合わせて用いることができる。ラクチドや乳酸の溶解性、反応温度、反応速度、反応終了後の溶媒除去の容易性等の点から、芳香族炭化水素とエーテル系溶媒が好ましく用いられ

る。特に好ましくはキシレン、トルエンである。溶媒の使用量は、プロピレン系ポリオレフィンセグメント(a)とラクチドまたは乳酸の合計重量に対して、0.1〜20倍の範囲で選択される。特に好ましくは0.5〜3倍である。

- [0045] 本発明にかかる変性ポリオレフィン樹脂(C-1)の製造方法において、上記プロピレン系ポリオレフィンセグメント(a)の存在下にラクチドまたは乳酸を重合させる場合、用いる触媒には公知のものが使用できる。好ましくはスズ系触媒または、アルミニウム系触媒である。ラクチドを重合させる場合、好ましくは、オクタン酸スズを使用し、その量はラクチドに対して0.01〜5重量%である。
- [0046] 重合温度は、60℃から230℃の範囲から適宜選択される。好ましくは、100℃〜200℃である。たとえば、溶媒にキシレンを用い、触媒としてオクタン酸スズを用いて変性ポリオレフィン樹脂にラクチドを反応させる場合、反応温度は110〜150℃程度が好ましい。
- [0047] 一方で、変性ポリオレフィン樹脂(C-1)は、ヒドロキシル基を有するビニルモノマーとラクチドまたは乳酸を主成分とするモノマーを重合させ乳酸を構成成分として含むビニル基を有するセグメント(b2)を得た後に、前記ポリオレフィン樹脂(a1)と前記ラジカル開始剤(c)を混合後、例えば押出機で熔融混練することにより得ることもできる。
- [0048] 例えばラクチド、乳酸またはその他のモノマー100重量部に対して前記ビニルモノマー(a2)0.001〜20重量部を重合させて乳酸を構成成分として含むビニル基を有するセグメント(b2)を得ることができる。
- [0049] 上記ラクチド及び乳酸以外のその他のモノマーとしては、カプロラクトン、プロピオラクトン、ブチロラクトン等の環状エステル(ラクトン)類、ヒドロキシブタン酸、ヒドロキシプロパン酸等のヒドロキシアルカン酸類を用いることができる。
- [0050] ラクチド、乳酸またはその他のモノマーの重合を行う際、溶媒を使用しても構わない。例えばヘキサン、ヘプタン、デカンなどの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサンなどの脂環式炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン(THF)、ジグリムなどのエーテル系溶媒などが用いられる。これらの溶媒は、1種単独または2種以上組み合わせて用いることができる。ラクチドや乳酸の溶解性、反応温度、反応速度、反応終了後の溶

媒除去の容易性等の点から、芳香族炭化水素とエーテル系溶媒が好ましく用いられる。特に好ましくはキシレン、トルエンである。溶媒の使用量は、ビニルモノマー(a2)とラクチドまたは乳酸の合計重量に対して、0.1〜20倍の範囲で選択される。特に好ましくは0.5〜3倍である。

- [0051] 本発明にかかる乳酸を構成成分として含むビニル基を有するセグメント(b2)の製造方法において、ビニルモノマー(a2)の存在下にラクチドまたは乳酸を重合させる場合、用いる触媒には公知のものが使用できる。好ましくはスズ系触媒または、アルミニウム系触媒である。ラクチドを重合させる場合、好ましくは、オクタン酸スズを使用し、その量はラクチドに対して0.001〜5重量%である。
- [0052] 重合温度は、60℃から230℃の範囲から適宜選択される。好ましくは、100℃〜200℃である。たとえば、溶媒にキシレンを用い、触媒としてオクタン酸スズを用いてビニルモノマー(a2)にラクチドを反応させる場合、反応温度は120〜180℃程度が好ましい。
- [0053] 次に、得られた乳酸を構成成分として含むビニル基を有するセグメント(b2)と前記ポリオレフィン樹脂(a1)をポリプロピレン系オレフィンセグメント(a)を得るのと同様に混合することで変性ポリオレフィン樹脂(C-1)を得ることができる。
- [0054] 上記ポリオレフィン樹脂(a1)としては、好ましくはプロピレン系ポリオレフィンであり、プロピレンの単独重合体、またはプロピレンと他の α -オレフィンとのランダムまたはブロック共重合体を用いることができる。プロピレンと共重合される他の α -オレフィンとしては、エチレンまたは炭素原子数4〜20の α -オレフィン、具体的には1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセンなどがあげられる。これらは1種単独で使用することもできるし、2種以上を組み合わせ使用することもできる。
- [0055] 前記ポリオレフィン樹脂(a1)と乳酸を構成成分として含むビニル基を有するセグメント(b2)との配合割合は特に限定されないが、通常ポリオレフィン樹脂(a1)100重量

部に対して、乳酸を構成成分として含むビニル基を有するセグメント(b2)が1ー1000重量部、好ましくは5ー5000重量部、さらに好ましくは10ー1000重量部の割合であるのが望ましい。

[0056] 前記ポリオレフィン樹脂(a1)に乳酸を構成成分として含む(b2)を溶融混練するのに用いられるラジカル重合開始剤(c)としては、具体的には3, 5, 5ートリメチルヘキサノイルペルオキシド(1)、オクタノイルペルオキシド(2)、デカノイルペルオキシド(3)、ラウロイルペルオキシド(4)、こはく酸ペルオキシド(5)、アセチルペルオキシド(6)、*t*ーブチルペルオキシ(2ーエチルヘキサノエート)(7)、*m*ートルオイルペルオキシド(8)、ベンゾイルペルオキシド(9)、*t*ーブチルペルオキシイソブチレート(10)、1, 1ービス(*t*ーブチルペルオキシ)3, 5, 5ートリメチルシクロヘキサン(11)、1, 1ービス(*t*ーブチルペルオキシ)シクロヘキサン(12)、*t*ーブチルペルオキシマレイン酸(13)、*t*ーブチルペルオキシラウレート(14)、*t*ーブチルペルオキシー3, 5, 5ートリメチルシクロヘキサノエート(15)、シクロヘキサノンペルオキシド(16)、*t*ーブチルペルオキシイソプロピルカルボネート(17)、2, 5ージメチルー2, 5ージ(ベンゾイルペルオキシ)ヘキサン(18)、*t*ーブチルペルオキシアセテート(19)、2, 2ービス(*t*ーブチルペルオキシ)ブタン(20)、*t*ーブチルペルオキシベンゾエート(21)、*n*ーブチルー4, 4ービス(*t*ーブチルペルオキシ)バレレート(22)、ジー*t*ーブチルペルオキシイソフタレート(23)、メチルエチルケトンペルオキシド(24)、 α , α' ービス(*t*ーブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼン(25)、ジクミルペルオキシド(26)、2, 5ージメチルー2, 5ージ(*t*ーブチルペルオキシ)ヘキサン(27)、*t*ーブチルクミルペルオキシド(28)、ジイソプロピルベンゼンヒドロペルオキシド(29)、ジー*t*ーブチルペルオキシド(30)、*p*ーメンタンヒドロペルオキシド(31)、2, 5ージメチルー2, 5ージ(*t*ーブチルペルオキシ)ヘキシンー3(32)、1, 1, 3, 3ーテトラメチルブチルヒドロペルオキシド(33)、2, 5ージメチルヘキサンー2, 5ージヒドロペルオキシド(34)、クメンヒドロペルオキシド(35)、*t*ーブチルヒドロペルオキシド(36)などがあげられる。これらの中では特に(12)ー(36)の化合物が好ましい。

[0057] 前記ラジカル重合開始剤(c)の配合量は、前記ポリオレフィン樹脂(a1)と乳酸を構成成分とするセグメント(b2)の合計量に対して、0.01ー10重量部、好ましくは0.1ー10重量部、さらに好ましくは0.2ー5重量部であるのが望ましい。

- [0058] 以上のようにして、ポリプロピレン系ポリオレフィンセグメント(a)と乳酸を構成成分として含むセグメント(b)が共有結合を介してブロック状およびまたはグラフト状に結合している構造を有する変性ポリオレフィン樹脂(C-1)を製造でき、この(C-1)は脂肪族ポリエステル樹脂(A)およびポリオレフィン樹脂(B)からなる樹脂組成物(D)用相容化剤として好適に使用できる。
- [0059] 本発明にかかる変性ポリオレフィン樹脂(C-1)が上記ポリプロピレン系ポリオレフィンセグメント(a)と乳酸を構成成分として含むセグメント(b)が共有結合を介してブロック状およびまたはグラフト状に結合している構造を有する共重合体を含んでいるかどうかは、例えば得られたポリマーの分子量、有機溶媒への溶解度、または、分光学的解析によって判断することができる。すなわち、本発明の方法で得られる共重合体の分子量が、ラクチドまたは乳酸の重合時に使用したポリプロピレン系ポリオレフィンセグメント(a)の分子量に対して高い値を示すこと、本発明の方法で得られる共重合体が見示す有機溶媒への溶解挙動が、ポリ乳酸系樹脂や使用したポリオレフィンの有機溶媒への溶解挙動とは異なっていること、または、本発明の方法で得られる共重合体の末端構造を核磁気共鳴スペクトル(NMR)で解析してプロピレン系ポリオレフィンセグメント(a)と乳酸を含むセグメント(b)との化学的結合に由来するピークを検出することによって目的とするブロック共重合体が製造できたものと判断することができる。
- [0060] また、本発明にかかる変性ポリオレフィン樹脂(C-1)の分子量は、公知の方法で測定することができる。例えば、1, 2-ジクロロベンゼンを溶媒に用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定できる。また、変性ポリオレフィン樹脂(C-1)中のプロピレン系ポリオレフィンセグメント(a)と、乳酸を構成成分として含むセグメント(b)との共重合体組成比は、公知の方法で知ることができる。例えば、共重合体を重水素化1, 2-ジクロロベンゼンに溶解し、120°CでプロトンNMRスペクトルを測定することにより知ることができる。変性ポリオレフィン樹脂(C-1)の分子量と各セグメントの組成比とから、各セグメントの分子量を知ることができる。例えば、共重合体の数平均分子量が4万であり、プロピレン系ポリオレフィンセグメント(a)と乳酸を構成成分として含むセグメント(b)との組成比が1:1である場合、プロピレン系ポリオレフィンセグメント(a)の分子量は2万、乳酸を構成成分として含むセグメント(b)の分子量は2

万である。

[0061] [変性ポリオレフィン樹脂(C-2)]

本発明において変性ポリオレフィン樹脂(C-2)とは、アクリル単位を構成成分として含むセグメントとエチレン系ポリオレフィンセグメントが共有結合を介してブロック状および/またはグラフト状および/またはランダム状に結合している構造を有する共重合体である。アクリル単位を構成成分として含むセグメントにおいては、アクリル単位を少なくとも50mol%以上含むことが必要であり、75mol%以上含有することが好ましい。アクリル単位としては、アクリル酸単位が好ましく、好適例としてメタクリル酸メチル単位、アクリル酸メチル単位、アクリル酸エチル単位およびアクリル酸ブチル単位を挙げることができる。これらの構成成分が複数含まれていてもよい。

[0062] また、本発明で使用する「エチレン系ポリオレフィン」なる言葉は、重合体構成単位としてエチレン単位が少なくとも1mol%以上含有されるポリオレフィンを意味し、エチレンが1mol%以上共重合されていれば、ポリオレフィン樹脂(B)において説明したモノマーを2つ以上選択して共重合しても良く、共重合体である場合には、その構造はランダム共重合体、ブロック共重合体、グラフト共重合体等のいずれをとっても良い。

[0063] また、変性ポリオレフィン樹脂(C-2)の構造はアクリル単位を構成成分として含むセグメントとエチレン系ポリオレフィンセグメントとがランダムブロック共重合体、ブロック共重合体、グラフト共重合体等のいずれをとってもよく、何ら制限はない。

[0064] また、変性ポリオレフィン樹脂(C-2)中のアクリル単位を構成成分として含むセグメントとエチレン系ポリオレフィンセグメントとの共重合体組成比は、公知の方法で知ることができる。例えば、共重合体を重水素化1, 2-ジクロロベンゼンに溶解し、120℃でプロトンNMRスペクトルを測定することにより知ることができる。変性ポリオレフィン樹脂(C-2)の組成は目的に応じて適切に変更することができる。組成はアクリル単位を構成成分として含むセグメントとエチレン系ポリオレフィンセグメントとの重量比が好ましくは10/90-90/10、より好ましくは20/80-80/20である。

[0065] [変性ポリオレフィン樹脂(C-3)]

本発明において変性ポリオレフィン樹脂(C-3)とは、アクリル単位を構成成分として含むセグメントとプロピレン系ポリオレフィンセグメントが共有結合を介してブロック状

およびまたはグラフト状およびまたはランダム状に結合している構造を有する共重合体である。アクリル単位を構成成分として含むセグメントにおいては、アクリル単位を少なくとも50mol%以上含むことが必要であり、75mol%以上含有することが好ましい。アクリル単位としては、アクリル酸単位が好ましく、好適例としてメタクリル酸メチル単位、アクリル酸メチル単位、アクリル酸エチル単位およびアクリル酸ブチル単位を挙げることができる。これらの構成成分が複数含まれていてもよい。

[0066] 本発明で使用する「プロピレン系ポリオレフィン」なる言葉は、重合体構成単位としてプロピレン単位が少なくとも1モル%以上含有されるポリオレフィンを意味する。

[0067] プロピレン系ポリオレフィンセグメントの構造は、ポリオレフィン樹脂(B)の場合と全く同様に、炭素原子数が2〜20のオレフィンから導かれる繰返し単位からなる重合体を意味するものであり、具体的には炭素原子数が2〜20のオレフィンから選ばれるオレフィンの単独重合体または共重合体である。このポリオレフィンセグメントが立体規則性を有する場合は、アイソタクティックポリオレフィン、シンジオタクティックポリオレフィンのいずれであっても良く、共重合体である場合には、その構造もランダム共重合体、ブロック共重合体、グラフト共重合体等のいずれをとっても良い。

[0068] また、変性ポリオレフィン樹脂(C-3)中のアクリル単位を構成成分として含むセグメントとプロピレン系ポリオレフィンセグメントとの共重合体組成比は、公知の方法で知ることができる。例えば、共重合体を重水素化1, 2-ジクロロベンゼンに溶解し、120℃でプロトンNMRスペクトルを測定することにより知ることができる。変性ポリオレフィン樹脂(C-3)の組成は目的に応じて適切に変更することができる。組成はアクリル単位を構成成分として含むセグメントとプロピレン系ポリオレフィンセグメントとの重量比が好ましくは10/90〜90/10、より好ましくは20/80〜80/20である。

[0069] [樹脂組成物(D)]

本発明に係る樹脂組成物(D)は、脂肪族ポリエステル樹脂(A)とポリオレフィン樹脂、ならびに変性ポリオレフィン樹脂(C)を含んでなる樹脂組成物(D)であり、本発明で示す樹脂組成物(D)の組成比としては、脂肪族ポリエステル樹脂(A)1〜99重量部、ポリオレフィン樹脂(B)99〜1重量部(ただし、(A)と(B)の合計を100重量部とする)に対して、変性ポリオレフィン樹脂(C)0.1〜100重量部であり、好ましくは脂

肪族ポリエステル樹脂(A)10〜90重量部、ポリオレフィン樹脂(B)90〜10重量部(ただし、(A)と(B)の合計を100重量部とする)に対して、変性ポリオレフィン樹脂(C)0.5〜50重量部であり、さらに好ましくは脂肪族ポリエステル樹脂(A)20〜80重量部、ポリオレフィン樹脂(B)80〜20重量部(ただし、(A)と(B)の合計を100重量部とする)に対して、変性ポリオレフィン樹脂(C)1〜20重量部である。

- [0070] 変性ポリオレフィン樹脂(C)が含有されることにより、脂肪族ポリエステル樹脂(A)とポリオレフィン樹脂(B)との相容性が向上し、両者がよく分散した樹脂組成物(D)となる。相容性、分散性の向上は、たとえば樹脂組成物の断面を電子顕微鏡等で観察することにより確認できる。変性ポリオレフィン樹脂(C)を添加することにより、ポリオレフィン樹脂(B)か脂肪族ポリエステル樹脂(A)のいずれかの相が $100\mu\text{m}$ 以下の大きさ(直径、厚み等)になることが確認できる。好適な場合には $20\mu\text{m}$ 以下、さらに好適な場合には $5\mu\text{m}$ 以下になる。変性ポリオレフィン樹脂(C)を添加することにより、脂肪族ポリエステル樹脂(A)とポリオレフィン樹脂(B)との相容性が増し、樹脂組成物(D)中の島相の分散性が向上することにより、脂肪族ポリエステル樹脂(A)の耐熱性が向上するだけでなく、耐衝撃性、引っ張り伸度、引っ張り強度、曲げ強度、低温耐性、引き裂き強度などが向上する。
- [0071] 特に耐熱性の向上した樹脂組成物(D)を得る場合には、ポリオレフィン樹脂(B)として、ポリエチレン、アイソタクティックポリプロピレン、アイソタクティックブロックポリプロピレンなどから選ばれる結晶化速度の速いポリオレフィン(M_w :5,000〜1,000,000)を少なくとも1種用い、脂肪族ポリエステル樹脂としてポリ乳酸(M_w :2,000〜1,000,000)を用いることが好ましい。
- [0072] ポリオレフィン樹脂(B)としては、デカリン中 135°C で測定した極限粘度($[\eta]$)は0.01〜15dl/g、好ましくは0.1〜10dl/gである。ポリオレフィン樹脂(B)の種類は目的に応じて変更することができる。脂肪族ポリエステルの耐衝撃性を向上させる場合には、DSCで測定したガラス転移点(T_g)は 0°C 以下が好ましく、 -30°C 以下がより好ましい。脂肪族ポリエステルの耐熱性を向上させる場合にはポリエチレンの場合、DSCで測定した融点(T_m)は $70\sim 130^\circ\text{C}$ が好ましく、ポリプロピレンの場合、DSCで測定した融点(T_m)は $70\sim 180^\circ\text{C}$ が好ましく、さらに好ましくは $100\sim 170^\circ\text{C}$ であり、より好

ましくは120〜160℃である。

[0073] 特に、耐熱性を向上させる目的でポリオレフィン樹脂(B)としてポリプロピレンを使用する場合、立体規則性が高く広分子量分布であるポリプロピレンが好ましい。具体的には、23℃パラキシレンに不溶な成分(X)の¹³C-NMRスペクトルにより測定されるアイソタクチックペンタッド分率(mmmm分率)が97%以上であり、かつゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により求められるMw/Mnで表される分子量分布が6〜20であるポリプロピレンが好ましい。

[0074] [添加物]

本発明に係る樹脂組成物(D)に対しては、目的(例えば成形性、二次加工性、分解性、引張強度、耐熱性、保存安定性、耐候性、難燃性等の向上)に応じて他の樹脂あるいは重合体や各種添加剤を添加することができる。添加する他の樹脂あるいは重合体としては、未変性ポリオレフィン、ビニル系樹脂、ポリスチレン、ポリアミド、アクリル樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリイミド、ポリエーテルイミド、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体(ABS)、エチレン・ α -オレフィン共重合ゴム、共役ジエン系ゴム、スチレン系ゴム、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ポリエステル樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂などが挙げられる。これらの樹脂は1種または2種以上を含有させることができ、好ましくはスチレン系ゴムであり、具体的にはスチレン・ブタジエン・スチレン系のSBSラバー、スチレン・ブタジエン・ブチレン・スチレン系のSBBSラバー、スチレン・エチレン・ブチレン・スチレン系のSEBSラバー、さらにそれらを酸・塩基等で変性した、マレイン化変性SEBS、マレイン化変性SBBS、イミノ変性SEBS、イミノ変性SBBSであり、さらに好ましくはスチレン・エチレン・ブチレン・スチレン系のSEBSおよびスチレン・ブタジエン・ブチレン・スチレン系のSBBSをイミノ変性したものが望ましい。他の樹脂あるいは重合体の添加量は、本発明の目的を損なわない範囲内で用途に応じて、脂肪族ポリエステル樹脂(A)1〜99重量部、ポリオレフィン樹脂(B)99〜1重量部(ただし、(A)と(B)の合計を100重量部とする)に対し、0.1〜30重量部であることが好ましい。

[0075] 各種添加剤としては可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、熱安定剤、難燃剤、内部

離型剤、無機添加剤、帯電防止剤、表面ぬれ改善剤、焼却補助剤、顔料、染料、核化剤、滑剤、天然物等を挙げることができ、好ましくは可塑剤が挙げられる。具体的な可塑剤としてはトリアセチン、トリエチレングリコールジアセテート、アセチルクエン酸トリエチル、アセチルクエン酸トリブチル、ジブチルセバケートが挙げられる。

[0076] また、Tダイ押出成形では、フィルム、シートのブロッキング防止やすべり性を改良するために、無機添加剤や滑剤(脂肪族カルボン酸アミド類)を添加することもできる。無機添加剤としては、シリカ、マイカ、タルク、ガラス繊維、ガラスビーズ、カオリン、カオリナイト、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、水酸化マグネシウム、ワラストナイト、炭素繊維、ケイ酸カルシウム繊維、マグネシウムオキシサルフェート繊維、チタン酸カリウム繊維、亜硫酸カルシウム、ホホワイトカーボン、クレー、モンモリロナイト、酸化チタン、酸化亜鉛等が挙げられ、特にマイカ、タルク、ガラス繊維、炭素繊維、炭酸カルシウムが好適である。これ等は1種又は2種以上の混合物として用いる事もできる。特に無機添加剤としてガラス繊維を用いることにより、樹脂組成物の耐熱性向上が期待できる。また、有機添加剤としては、デンプン及びその誘導体、セルロース及びその誘導体、パルプ及びその誘導体、紙及びその誘導体、小麦粉、おから、ふすま、ヤシ殻、コーヒー糟、タンパク、可塑剤としてフタル酸系、脂肪族多塩基酸系、グリセリン系、クエン酸系、グリコール系、オレフィン系の低分子量体、有機繊維としてポリエチレンテレフタレート繊維、ポリエチレンナフタレート繊維、アラミド繊維等が挙げられる。特に可塑剤を用いることにより、脂肪族ポリエステル樹脂(A)のガラス転移点(T_g)が低下するため、耐熱性、耐衝撃性、延性などの向上が期待できる。また、有機繊維を用いることにより、耐熱性向上が期待できる。これらは1種又は2種以上の混合物として用いる事もできる。

[0077] これら各種添加剤の添加量は、本発明の目的を損なわない範囲内で用途に応じて、脂肪族ポリエステル樹脂(A) 1〜99重量部、ポリオレフィン樹脂(B) 99〜1重量部(ただし、(A)と(B)の合計を100重量部とする)に対し、0.1〜30重量部であることが好ましい。

[0078] [樹脂組成物(D)の製造方法]

本発明に係る脂肪族ポリエステル樹脂(A)、ポリオレフィン樹脂(B)および変性ポリ

オレフィン樹脂(C)を含んでなる樹脂組成物(D)、および該樹脂組成物、および以上の樹脂組成物に対してさらに必要に応じて他の改質剤を添加した組成物を製造する方法については通常熱可塑性樹脂からなる樹脂組成物を製造する場合の公知の製造方法を適宜採用することができるが、例えば、高速攪拌機、又は、低速攪拌機等を用いて予め均一に混合した後、樹脂の融点以上において十分な混練能力のある一軸あるいは多軸の押出機で熔融混練する方法や、熔融時に混合混練する方法や、溶液中で混合した後に溶媒を除く方法などを採用することができる。

[0079] 該樹脂組成物(D)の製造は、成形体の成形前に行っても良いし、製造と成形を同時に行ってもよい。成形前に該樹脂組成物を製造する場合、樹脂組成物の形状は、通常、ペレット、棒状、粉末等が好ましい。

[0080] [樹脂組成物(D)の成形物]

以下に、本発明に係る脂肪族ポリエステル樹脂(A)、ポリオレフィン樹脂(B)および変性ポリオレフィン樹脂(C)を含んでなる樹脂組成物(D)からえられる成形物(E)の製造方法は公知公用の方法を用いることができる。たとえば、以下のような方法を用いて製造することができる。

(1) 押出成形においては、本発明に係る樹脂組成物を、一般的なTダイ押出成形機で成形することにより、フィルムやシートを成形することができる。

(2) 射出成形においては、本発明に係る樹脂組成物のペレットを熔融軟化させて金型に充填し、成形サイクル20〜90秒で成形物が得られる。

(3) ブロー成形(射出ブロー成形、延伸ブロー成形、ダイレクトブロー成形)においては、たとえば、射出ブロー成形においては、本発明に係る樹脂組成物のペレットを、一般的な射出ブロー成形機で熔融して金型に充填することにより、予備成形体を得る。得られた予備成形体をオープン(加熱炉)中で再加熱した後に、一定温度に保持された金型内に入れて、圧力空気を送出してブローすることによりブローボトルを成形することができる。

(4) 真空成形・真空圧空成形においては、上記(1)の押出成形と同様の方法により成形したフィルムやシートを、予備成形体とする。得られた予備成形体を加熱して、一旦、軟化させた後、一般的な真空成形機を用いて、一定温度に保持された金型内

で、真空成形、又は、真空圧空成形することにより、成形物を成形することができる。

(5) 積層体成形においては、上記(1)の押出成形の方法で得たフィルムやシートを他の基材と接着剤や熱でラミネーションする方法や、上記(1)の押出成形の方法と同様の方法でTダイから熔融樹脂を直接、紙、金属、プラスチックなどの基材上へ押出す押出ラミネーション法、本発明の樹脂組成物などを別の押出機で各々熔融し、ダイヘッドで合流させて同時に押し出す共押出法、これらを組み合わせた共押出ラミネーションなどの方法で積層成形体を得ることができる。

(6) テープヤーン成形においては、上記(1)の押出成形と同様の方法により成形したフィルムやシートを特定の幅にスリットし、60℃～140℃の温度範囲で一軸に熱延伸し、場合によってはさらに80℃～160℃の温度範囲で熱固定することで成形物を成形することができる。

(7) 糸成形においては、押出機を用い150～240℃の温度で熔融させ紡糸口金から吐出させる熔融紡糸法により糸を得ることができる。所望によっては60℃～100℃の温度範囲で一軸に熱延伸し、場合によってはさらに80℃～140℃の温度範囲で熱固定することで糸を成形することができる。

(8) 不織布成形においては、スパンボンド法またはメルトブローン法により成形体を成形することができる。スパンボンド法では、上記(7)の糸成形と同様の方法で、多孔の紡糸口金を通し熔融紡糸し、紡糸口金の下部に設置したエアーサックを用いて延伸しウェブを形成し、捕集面に堆積させ、さらにこれをエンボスロールと平滑ロールにて圧着、熱融着させることで不織布を得ることができる。メルトブローン法では、多孔の紡糸口金を通し吐出された熔融樹脂が加熱気体吹出口から吹き出される高速度の加熱気体と接触して微細なファイバーに繊維化され、さらに移動支持体上に堆積されることで不織布を得ることができる。

[0081] 本発明に係る脂肪族ポリエステル樹脂(A)ポリオレフィン樹脂(B)、変性ポリオレフィン樹脂(C)を含んでなる樹脂組成物(D)により、単なる脂肪族ポリエステル樹脂(A)とポリオレフィン樹脂(B)のみが混合されただけの樹脂組成物より耐熱性の優れた成形物が提供される。該成形物は軟化温度が60℃以上、好ましくは65℃以上、さらに好ましくは70℃以上であり、脂肪族ポリエステル樹脂(A)、特に従来のポリ乳酸で

は実用上不十分であった分野に適用することができる。

さらに本発明に係る脂肪族ポリエステル樹脂(A)、ポリオレフィン樹脂(B)および変性ポリオレフィン樹脂(C)を含んでなる樹脂組成物(D)により、単なる脂肪族ポリエステル樹脂(A)とポリオレフィン樹脂(B)のみが混合されただけの樹脂組成物より耐衝撃性の優れた成形物が提供される。該成形物はアイゾット衝撃強度が100J/m以上、好ましくは130J/m以上であり、脂肪族ポリエステル樹脂(A)、特に従来のポリ乳酸では実用上不十分であった分野に適用することができる。

さらに該成形物は熱変形温度(HDT)が60℃以上、好ましくは65℃以上、さらに好ましくは70℃以上であり、脂肪族ポリエステル樹脂(A)、特に従来のポリ乳酸では実用上不十分であった分野に適用することができる。

[0082] [各種物性の測定方法]

[0083] [極限粘度]

本発明において極限粘度 $[\eta]$ はデカリン溶媒を用いて、135℃で測定した値である。すなわち造粒ペレット約20mgをデカリン15mlに溶解し、135℃のオイルバス中で比粘度 η_{sp} を測定する。このデカリン溶液にデカリン溶媒を5ml追加して希釈後、同様にして比粘度 η_{sp} を測定する。この希釈操作をさらに2回繰り返し、濃度(C)を0に外挿した時の η_{sp}/C の値を極限粘度として求める。

[0084] [軟化温度]

本発明において該軟化温度の測定方法は、TMA5200(セイコーインスツルメント社製)を用い、直径1mmの圧子を用いて50g/cm²の荷重をかけ、窒素気流下、2℃/分の昇温条件で実施し、針入温度を読み取って変形温度としたものをいう(JISK7196)。

[0085] [アイゾット衝撃強度]

本発明においてアイゾット衝撃強度とは、ASTM D256に準じて測定した23℃、ノッチ付きのアイゾット衝撃強度をいう。

[0086] [メルトフローレイト(MFR)]

本発明においてメルトフローレイト(MFR)は、下記のように測定する。すなわち、JIS K7210に準じて製作されたテスター産業(株)製自動MFR測定計に、JIS K721

0に規定する寸法を満たすオリフィスを取付け、バレル(試料を入れる部分)を190℃または230℃に昇温し、保持する。バレルに試料を入れ、6分間予熱する。予熱後、2.16Kgの荷重を加えて試料を押出し、10分間あたりに押し出される試料の重量を算出しMFRとする。

[0087] [重量平均分子量(Mw)および数平均分子量(Mn)]

ウォーターズ社製GPC-150Cを用い以下のようにして測定した。分離カラムは、TSKgel GMH6-HT及びTSKgel GMH6-HTLであり、カラムサイズはそれぞれ内径7.5mm、長さ600mmであり、カラム温度は140℃とし、移動相にはo-ジクロロベンゼン(和光純薬工業)および酸化防止剤としてBHT(武田薬品)0.025重量%を用い、1.0ml/minで移動させ、試料濃度は0.1重量%とし、試料注入量は500 μ lとし、検出器として示差屈折計を用いた。標準ポリスチレンは、分子量がMw<1000およびMw>4 \times 10⁶については東ソー社製を用い、1000 \leq Mw \leq 4 \times 10⁶についてはプレッシャーケミカル社製を用いた。分子量計算は、ユニバーサル校正して、ポリエチレンに換算して求めた値である。

[0088] [熱変形温度(HDT)]

本発明において熱変形温度(HDT)とは、ASTM D647に準じ、安田精機製ヒートディストーションテスターHDAを使用し、長さ128mm、幅12.8mm、厚み3.2mmのエッジワイズ試験片を用い、昇温速度2℃/min、試験応力0.451MPaの条件のもと、試験片のたわみ量が0.254mmに達した温度である。

[0089] 本発明に係る脂肪族ポリエステル樹脂(A)、ポリオレフィン樹脂(B)、変性ポリオレフィン樹脂(C)を含んでなる樹脂組成物(D)より得られる成形物は、従来の脂肪族ポリエステル樹脂(A)とポリオレフィン樹脂(B)との組成物からなる成形体に比べて、樹脂の分散性が良好で、強度や透明性などの物性バランス、安定性に優れる。

[0090] [樹脂組成物(D)の用途]

本発明の樹脂組成物(D)は、上述した種々の成形加工方法により成形することができ、特に限定されことなく様々な用途に好適に使用することができる。また、これらの成形品は、自動車部品、家電材料部品、電気・電子部品、建築部材、土木部材、農業資材および日用品、各種フィルム、通気性フィルムやシート、一般産業用途及

びレクリエーション用途に好適な発泡体、糸やテキスタイル、医療又は衛生用品などの各種用途に利用することができ、好ましくは耐熱性、耐衝撃性が必要とされる自動車材料部品、家電材料部品、電気・電子材料部品に利用することができる。具体的には、自動車部品材料用途では、フロントドア、ホイールキャップなどのこれまで樹脂部品が用いられている部品への展開、家電材料部品用途ではパソコン、ヘッドホンステレオ、携帯電話などの製品の筐体部品への展開、電気・電子部品では、反射材料フィルム・シート、偏光フィルム・シートへの展開が挙げられる。

実施例

[0091] 以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

[0092] [製造例1]

[2-ヒドロキシエチルメタクリレート(HEMA)がグラフト反応した変性ポリプロピレン樹脂(PP-HEMA)の合成]

メルトフローレイト(MFR; 230°C、2160g)が0.02g/10分、135°Cデカリン中で測定される極限粘度 $[\eta]$ が10.5dl/g、累積細孔容積が0.25cc/gであるプロピレン単独重合体パウダー100重量部に対して、2-ヒドロキシメチルメタクリレート(HEMA)3重量部、および α -ブチルペルオキシベンゾエート(PBZ; 日本油脂(株)製)3重量部をヘンシェルミキサーでドライブレンドした後、二軸混練機(テクノベル、ZSK-30)を用いて210°Cで熔融変性し、変性ポリプロピレン樹脂(以下、PP-HEMAという)ペレットを得た。この変性ポリプロピレン樹脂のGPC測定による数平均分子量(Mn)は、31000であった。MFRは450g/10分、 $[\eta]$ は0.80dl/g、未反応HEMAを精製除去した後NMRで測定したHEMAグラフト量は1.7重量%であった。

[0093] [製造例2]

[末端に水酸基を有するポリプロピレン(PP-OH)の合成]

三井化学社製ポリプロピレン($[\eta]$ =7.6)を、プラストミルを用いて窒素雰囲気下、360°Cで熱分解処理した。処理して得られた重合体の数平均分子量(Mn)は、27600であった。IR分析の結果から、1重合体鎖当たり0.74個のビニリデン基が存在することが確認された。

[0094] 十分に窒素置換した攪拌機付の内容積1000mlのガラス製反応器内に、デカン800 mlと、上記で得られた末端位に不飽和結合を有するオレフィン重合体(25. 0g)を加え140℃に昇温してオレフィン重合体を溶解した後、ジイソブチル水素化アルミニウム(9mmol)を加えて、窒素雰囲気下140℃で6時間処理を行なった。溶液温度を100℃まで冷却し、エピクロロヒドリン(4. 5ml)を器内に加え、100℃で1時間接触させた。反応液を、1N塩酸30mlを含んだメタノール(1. 5L)／アセトン(1. 5L)混合液中に注ぎ込んだ。室温で30分攪拌した後、濾過により固体状成分を回収した。減圧下、80℃にて10時間乾燥し、24. 8gの白色ポリマーを得た。

[0095] NMR分析の結果から、不飽和結合に由来するシグナルは検出されず、またポリマー末端に水酸基が存在していることが確認された。ポリマー片末端の67%が水酸基であった。

[0096] [製造例3]

[末端に二重結合を有するポリ乳酸(HEMA-PLA)の合成]

2-ヒドロキシメタクリレート0. 65g(5. 0mmol)、L-ラクチド50. 4g(350mmol)、ハイドロキノン22. 0mg(0. 22mmol)、オクタン酸スズ2. 5mg(0. 5wt%キシレン溶液を0. 5g添加)を加えてから窒素雰囲気下、170℃／1atmで4Hr反応を行い、その後反応マスを冷却した。反応物をクロロホルム250mlに溶解させた後、メタノール中で攪拌しながら沈殿させ、よく攪拌して残存するL-ラクチドを除去し、吸引ろ過を行った。メタノールでリンス洗浄をして、60℃、2kPaで24時間乾燥させて、数平均分子量(Mn)9150の末端に二重結合を有するポリ乳酸(HEMA-PLA)を50. 1g得た。

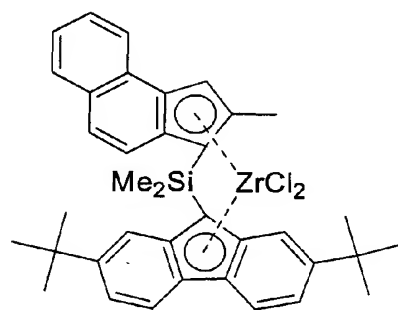
[0097] [製造例4]

[ラジカル重合開始末端を有す末端エステル化ポリエチレンの合成]

ジムロートを取り付けた2Lガラス製重合器を十分に窒素置換し、トルエン1700mLを入れ、窒素ガス(30L／h)を流通させながら、攪拌条件(600rpm)で45℃まで昇温した。次いで、トリエチルアルミニウム13. 1ml、アリルアルコール5. 4mlを加え、50℃に保温した。5分後、別の窒素置換された20mlシュレンク瓶に調製された化学式(1)で表わされるメタロセン化合物33. 7mgとメチルアルミノキサン(Al濃度が1. 41m

ol/Lのトルエン溶液を2.22ml)を接触させた深緑色溶液を添加し、速やかに窒素ガスからエチレンガス10L/hに切り替え、600rpmの攪拌速度で、50℃、150分間重合させた後、イソブチルアルコール20mLを添加し重合反応を停止させた。1N塩酸30mlを含むメタノール2Lの中に重合混合液を注ぎ、一晚攪拌した。グラスフィルターで濾別し、得られた白色ポリマーを減圧(1.3kPa)下、80℃で10時間乾燥させ末端にアリルアルコールが導入されたポリエチレン25.7gを得た。得られたポリエチレンの重量平均分子量(Mw)は、29500g/mol、数平均分子量(Mn)は、11200g/molであり、NMR分析の結果より、1重合体鎖当たり0.92個のアリルアルコール由来の水酸基が存在することが確認された。

[0098] [化1]



(1)

上記により得られた末端水酸基含有ポリエチレン20gを、脱気窒素置換された1Lの2ロナスフラスコに入れ、乾燥トルエン400ml、トリエチルアミン3.9ml、2-ブロモイソブチルブロミド2.8mlをそれぞれ添加し、80℃に昇温し、2時間加熱攪拌した。反応液をメタノール2Lに注ぎ析出したポリマーをグラスフィルターで濾過した。このとき、グラスフィルター上のポリマーをメタノール100mlで3回、1N塩酸100mlで1回、メタノール100mlで2回順次洗浄した。ポリマーを50℃、1.3kPa(10Torr)の減圧条件下で10時間乾燥させた。¹H-NMRの結果、末端水酸基がエステル化されたポリマーを得た。

[0099] [製造例5]

[ポリエチレン-ポリメタクリル酸メチルブロック共重合体(C-2-1)の合成]

ジムロートと攪拌棒を取り付けた500mLガラス製反応器を十分に窒素ガスで置換

し、製造例3で製造した末端エステル化ポリマー 15.0g、メタクリル酸メチル(MMA) 45.3ml、*o*-キシレン50mlを入れ、ゆっくり攪拌しながら80℃まで昇温させた。別の窒素置換されたシュレンク瓶に臭化銅(I) 167mg、2MのN, N, N', N'', N'''-ペンタメチルジエチルトリアミン/*o*-キシレン溶液1.1ml、*o*-キシレン5.0mlを混合させた均一溶液を重号器に導入し120℃まで昇温し、450rpmで攪拌させながらMMAの重合を開始した。4.5時間後、粘度が上昇したためトルエン200mlを追加添加し、100℃で1時間攪拌した後、重合混合液をメタノール2.0Lに注ぎポリマーを析出させた。析出したポリマーをガラスフィルターで濾別し、80℃、2.0kPa(15Torr)の減圧条件下で10時間乾燥させた。

[0100] NMR分析の結果より65.3wt%のメタクリル酸メチル重合体を有すポリエチレン-ポリメタクリル酸メチルブロック共重合体(C-2-1)を得た。

[0101] [製造例6]

[ポリエチレン-ポリメタクリル酸メチルブロック共重合体(C-2-2)の合成]

ジムロートと攪拌棒を取り付けた500mLガラス製反応器を十分に窒素ガスで置換し、製造例3で示した方法で合成した末端エステル化ポリマー 77.0g、メタクリル酸メチル(MMA) 86.9ml、*o*-キシレン324mlを入れ、ゆっくり攪拌しながら80℃まで昇温させた。別の窒素置換されたシュレンク瓶に臭化銅(I) 855mg、2MのN, N, N', N'', N'''-ペンタメチルジエチルトリアミン/*o*-キシレン溶液5.4ml、*o*-キシレン5.0mlを混合させた均一溶液を重号器に導入し120℃まで昇温し、450rpmで攪拌させながらMMAの重合を開始した。3.5時間後、トルエン200mlを追加添加し、100℃で1時間攪拌した後、重合混合液をメタノール2.0Lに注ぎポリマーを析出させた。析出したポリマーをガラスフィルターで濾別し、80℃、2.0kPa(15Torr)の減圧条件下で10時間乾燥させた。

[0102] NMR分析の結果より39.1wt%のメタクリル酸メチル重合体を有すポリエチレン-ポリメタクリル酸メチルブロック共重合体(C-2-2)を得た。

[0103] [製造例7]

[ラジカル重合開始末端を有す末端エステル化ポリプロピレンの合成]

製造例2により得られた末端水酸基含有ポリプロピレン57.4gを、脱気窒素置換

された1Lの2ロナスフラスコに入れ、乾燥トルエン500ml、トリエチルアミン4.1ml、2-ブロモイソブチリルブロミド3.1mlをそれぞれ添加し、80℃に昇温し、3時間加熱撹拌した。

- [0104] スラリー状反応混合液にメタノール20mlを加え、室温まで冷却した後、ポリマーをグラスフィルターで濾過した。このとき、グラスフィルター上のポリマーをメタノール100mlで2回、1N塩酸100mlで2回、純水100mlで2回、メタノール100mlで2回順次洗浄した。ポリマーを50℃、1.3kPa(10Torr)の減圧条件下で10時間乾燥させた。¹ H-NMRの結果、末端水酸基がエステル化されたポリマーを得た。

- [0105] [製造例8]

[ポリプロピレンーポリメタクリル酸メチルブロック共重合体(C-3-1)の合成]

ジムロートと撹拌棒を取り付けた500mLガラス製反応器を十分に窒素ガスで置換し、上記末端エステル化ポリプロピレン28.8g、メタクリル酸メチル(MMA)30.3ml、*o*-キシレン98.2mlを入れ、ゆっくり撹拌しながら120℃まで昇温させた。別の窒素置換されたシュレンク瓶に臭化銅(I)100mg、2MのN, N, N', N'', N'''-ペンタメチルジエチルトリアミン/*o*-キシレン溶液0.63ml、*o*-キシレン5.0mlを混合させた均一溶液を重号器に導入し120℃まで昇温し、350rpmで撹拌させながらMMAの重合を開始した。7.0時間後、トルエン150mlを加え希釈し、イソブチルアルコール20mlを加え、室温まで冷却した。重合混合液をメタノール1.5Lに注ぎポリマーを析出させた。析出したポリマーをグラスフィルターで濾別し、メタノール20mlで2回洗浄した後、80℃、2.0kPa(15Torr)の減圧条件下で10時間乾燥させた。

- [0106] NMR分析の結果より、約33wt%の未反応のホモポリプロピレンを含む、36.3wt%のメタクリル酸メチルセグメントを有すポリプロピレンーポリメタクリル酸メチルブロック共重合体(C-3-1)を得た。

- [0107] [製造例9]

[ポリプロピレンーポリメタクリル酸メチルブロック共重合体(C-3-2)の合成]

ジムロートと撹拌棒を取り付けた500mLガラス製反応器を十分に窒素ガスで置換し、調製例3に記載の方法と同様の方法で得られた末端エステル化ポリプロピレン17.3g、メタクリル酸メチル(MMA)48.5ml、*o*-キシレン58.7mlを入れ、ゆっくり撹拌

しながら120℃まで昇温させた。別の窒素置換されたシュレンク瓶に臭化銅(I) 60 mg、2MのN, N, N', N'', N'''-ペンタメチルジエチルトリアミン/ο-キシレン溶液0 . 38ml、ο-キシレン5. 0mlを混合させた均一溶液を重号器に導入し、120℃、350 rpmで攪拌させながらMMAの重合を開始した。7. 0時間後、トルエン150mlを加え希釈し、イソブチルアルコール20mlを加え、室温まで冷却した。重合混合液をメタノール1. 5Lに注ぎポリマーを析出させた。析出したポリマーをグラスフィルターで濾別し、メタノール20mlで2回洗浄した後、80℃、2. 0kPa(15Torr)の減圧条件下で10時間乾燥させた。

[0108] NMR分析の結果より、20wt%の未反応のホモポリプロピレンを含む、59. 9wt%のメタクリル酸メチルセグメントを有すポリプロピレン-ポリメタクリル酸メチルブロック共重合体(C-3-2)を得た。

[0109] [実施例1]

[HEMA-PP/PLA共重合体(C-1-1)の合成]

製造例1で得られたHEMA-PP10. 0gと予めモレキュラーシーブ3Aを用いて脱水した混合キシレン40. 0gを100mlセパラブルフラスコ中で窒素を流しながら130℃/100kPa(1atm)の条件下攪拌し、HEMA-PPを溶解した。冷却後10. 0gのラクチドとオクタン酸スズ0. 005g(0. 5wt%キシレン溶液を1. 0g添加)を加えてから窒素雰囲気下、130℃/100kPa(1atm)で4時間反応を行った。反応終了後、脱水混合キシレン50gを加え、均一になるまで攪拌した後放冷し、ポリマーを晶析させた。400gのメタノール中に晶析マスを加え、よく攪拌した後吸引濾過を行った。再び400gのメタノール中に濾物を加えて攪拌した後吸引濾過を行った。その吸引濾過時に上からさらに400gのメタノールを数回に分けて注ぎ濾物をリンス洗浄した。濾物を回収後、80℃の送風乾燥機中で24時間乾燥させた。得られたポリマーの重量は18 . 8gであった。

[0110] [実施例2]

[HEMA-PP/PLA共重合体(C-1-2)の合成]

製造例1で得られたHEMA-PP10. 0gと予めモレキュラーシーブ3Aを用いて脱水した混合キシレン40. 0gを100mlセパラブルフラスコ中で窒素を流しながら130

℃/100kPa (1atm) の条件下攪拌し、HEMA-PPを溶解した。冷却後30.0gのラクチドとオクタン酸スズ0.015g (0.5wt%キシレン溶液を3.0g添加)を加えてから窒素雰囲気下、130℃/100kPa (1atm)で4時間反応を行った。反応終了後、脱水混合キシレン50gを加え、均一になるまで攪拌した後放冷し、ポリマーを晶析させた。400gのメタノール中に晶析マスを加え、よく攪拌した後吸引濾過を行った。再び400gのメタノール中に濾物を加えて攪拌した後吸引濾過を行った。その吸引濾過時に上からさらに400gのメタノールを数回に分けて注ぎ濾物をリンス洗浄した。濾物を回収後、80℃の送風乾燥機中で24時間乾燥させた。得られたポリマーの重量は34.0gであった。

[0111] [実施例3]

[HEMA-PP/PLA共重合体(C-1-3)の合成]

製造例1で得られたHEMA-PP10.0gと予めモレキュラーシーブ3Aを用いて脱水した混合キシレン60.0gを200mlセパラブルフラスコ中で窒素を流しながら130℃/100kPa (1atm)の条件下攪拌し、HEMA-PPを溶解した。冷却後50.0gのラクチドとオクタン酸スズ0.025g (0.5wt%キシレン溶液を5.0g添加)を加えてから窒素雰囲気下、130℃/100kPa (1atm)で4時間反応を行った。反応終了後、脱水混合キシレン70gを加え、均一になるまで攪拌した後放冷し、ポリマーを晶析させた。500gのメタノール中に晶析マスを加え、よく攪拌した後吸引濾過を行った。再び500gのメタノール中に濾物を加えて攪拌した後吸引濾過を行った。その吸引濾過時に上からさらに500gのメタノールを数回に分けて注ぎ濾物をリンス洗浄した。濾物を回収後、80℃の送風乾燥機中で24時間乾燥させた。得られたポリマーの重量は53.8gであった。

[0112] [実施例4]

[HEMA-PP/PLA共重合体(C-1-4)の合成]

製造例3で得られたHEMA-PLA36.0gとメルトフローレイト(MFR; 230℃、2160g)が0.02g/10分、135℃デカリン中で測定される極限粘度 $[\eta]$ が10.5dl/g、累積細孔容積が0.25cc/gであるプロピレン単独重合体パウダー36.0gおよびターブチルペルオキシベンゾエート(PBZ; 日本油脂(株)製)0.72gを東洋精機社製ラ

ボプラストミルを用いて温度190℃、時間5分間、回転数50rpmの条件で熔融混合してHEMA-PP/PLA共重合体(C-1-4)を得た。この共重合体(C-1-4)のGPC測定による数平均分子量(Mn)は27000であった。

[0113] [実施例5]

[PP-OH/PLA共重合体(C-1-5)の合成]

製造例2で得られたPP-OH20.0gと予めモレキュラーシーブ3Aを用いて脱水した混合キシレン80.0gを200mlセパラブルフラスコ中で窒素を流しながら130℃/100kPa(1atm)の条件下攪拌し、PP-OHを溶解した。冷却後8.0gのラクチドとオクタン酸スズ0.004g(0.5wt%キシレン溶液を0.8g添加)を加えてから窒素雰囲気下、130℃/100kPa(1atm)で4時間反応を行った。反応終了後、脱水混合キシレン80gを加え、均一になるまで攪拌した後放冷し、ポリマーを晶析させた。600gのメタノール中に晶析マスを加え、よく攪拌した後吸引濾過を行った。再び600gのメタノール中に濾物を加えて攪拌した後吸引濾過を行った。その吸引濾過時に上からさらに600gのメタノールを数回に分けて注ぎ濾物をリンス洗浄した。濾物を回収後、80℃の送風乾燥機中で24時間乾燥させた。得られたポリマーの重量は26.4gであった。

[0114] [実施例6]

[PP-OH/PLA共重合体(C-1-6)の合成]

製造例2で得られたPP-OH10.0gと予めモレキュラーシーブ3Aを用いて脱水した混合キシレン40.0gを100mlセパラブルフラスコ中で窒素を流しながら130℃/100kPa(1atm)の条件下攪拌し、PP-OHを溶解した。冷却後10.0gのラクチドとオクタン酸スズ0.005g(0.5wt%キシレン溶液を1.0g添加)を加えてから窒素雰囲気下、130℃/100kPa(1atm)で4時間反応を行った。反応終了後、脱水混合キシレン50gを加え、均一になるまで攪拌した後放冷し、ポリマーを晶析させた。400gのメタノール中に晶析マスを加え、よく攪拌した後吸引濾過を行った。再び400gのメタノール中に濾物を加えて攪拌した後吸引濾過を行った。その吸引濾過時に上からさらに400gのメタノールを数回に分けて注ぎ濾物をリンス洗浄した。濾物を回収後、80℃の送風乾燥機中で24時間乾燥させた。得られたポリマーの重量は18.4gであつ

た。

[0115] [実施例7]

[PP-OH/PLA共重合体(C-1-7)の合成]

製造例2で得られたPP-OH10.0gと予めモレキュラーシーブ3Aを用いて脱水した混合キシレン40.0gを100mlセパラブルフラスコ中で窒素を流しながら130℃/100kPa(1atm)の条件下攪拌し、PP-OHを溶解した。冷却後20.0gのラクチドとオクタン酸スズ0.010g(0.5wt%キシレン溶液を2.0g添加)を加えてから窒素雰囲気下、130℃/100kPa(1atm)で4時間反応を行った。反応終了後、脱水混合キシレン50gを加え、均一になるまで攪拌した後放冷し、ポリマーを晶析させた。400gのメタノール中に晶析マスを加え、よく攪拌した後吸引濾過を行った。再び400gのメタノール中に濾物を加えて攪拌した後吸引濾過を行った。その吸引濾過時に上からさらに400gのメタノールを数回に分けて注ぎ濾物をリンス洗浄した。濾物を回収後、80℃の送風乾燥機中で24時間乾燥させた。得られたポリマーの重量は27.9gであった。

[0116] [実施例8]

三井化学製ホモポリプロピレン(登録商標三井ポリプロ:230℃のMFR24.9g/10分、融点161℃、重量平均分子量22.2万)50重量部、三井化学製ポリ乳酸(登録商標レイシア グレードH100)50重量部、および実施例1で得られた共重合体(C-1-1)5重量部を東洋精機社製ラボプラストミルを用いて温度200℃、時間5分間、回転数100rpmの条件で熔融混合した。得られた樹脂組成物(D-1)は目視では均一であった。一部をとり、断面を透過型電子顕微鏡で観察したところ、ポリ乳酸相が島相、ポリプロピレンが海相となっており、島相の大きさはおよそ5 μ m以下であった。

[0117] [比較例1]

共重合体(C-1-1)を使用しない以外は実施例8と同様に三井化学製ポリプロピレン(登録商標三井ポリプロ:230℃のMFR24.9g/10分、重量平均分子量22.2万)50重量部、三井化学製ポリ乳酸(登録商標レイシア グレードH100)50重量部を熔融混合した。切片を光学顕微鏡にて観察したところ、ポリ乳酸相が島相、ポリプロピレン相が海相となっており、島相の大きさはおよそ20 μ m以上であった。

[0118] [実施例9]

実施例8で得られたポリオレフィン樹脂／ポリ乳酸系樹脂組成物(D-1)を温度200℃、圧力10MPa(100kg/cm²)、加圧時間5分の条件でプレス成形し、厚さ1mm、一辺40mmの正形状のプレス片を得た。得られたプレス片を一辺5mm×5mmの正形状に切り出し、試験片とした。耐熱性の試験はJIS K7196に記載の方法に準じて行った。具体的には、TMA5200(セイコーインスツルメンツ社製)を用い、直径1mmの圧子を用いて50gf/cm²の荷重をかけ、窒素気流下、2℃/分の昇温条件で実施し、針入温度を読み取って変形温度とした。この試験片の軟化温度は70℃であった。

[0119] [比較例2]

ポリ乳酸(三井化学製(登録商標レイシア グレードH100))を実施例9と同様に成形し、軟化温度を測定したところ55℃であった。

[0120] [比較例3]

ポリ乳酸(三井化学製(登録商標レイシア グレードH100))にシンジオタクティックポリプロピレン(重量平均分子量25万)15重量部を溶融混合した樹脂組成物を実施例9と同様に成形し、軟化温度を測定したところ、57℃であった。

[0121] [実施例10]

三井化学製ポリ乳酸(登録商標レイシア グレードH100)85重量パーセントすなわち89.5重量部および三井化学製エチレンブテン共重合体(登録商標タフマー、グレードA4050)10重量パーセントすなわち10.5重量部および前記ポリエチレンーポリメタクリル酸メチルブロック共重合体(C-2-1)5重量パーセントすなわち5.3重量部を混合し、東洋精機社製ラボプラスミルを用いて温度200℃、時間5分、回転数100rpmの条件で混練した。得られた樹脂組成物を温度200℃で加熱し、圧力10MPa(100kg/cm²)、加圧時間5分の条件でプレスした後に急冷することにより、厚み3mm、幅6mm、長さ12.6mmの成形品(E-2)を得た。得られた成形品(E-2)にノッチを形成し、をASTMD256に準じて測定したアイゾット衝撃強度は378J/mであり、半破壊であった。

[0122] [実施例11]

三井化学製ポリ乳酸（登録商標レイシア グレードH100）85重量パーセントすなわち89.5重量部および三井化学製エチレンブテン共重合体（登録商標タフマー グレードA4050）10重量パーセントすなわち10.5重量部および前記ポリエチレンーポリメタクリル酸メチルブロック共重合体共重合体（C-2-2）5重量パーセントすなわち5.3重量部を用いた他は実施例10と同様に混合・成形を行い、成形品（D-3）を得た。得られた成形品（D-3）をASTMD256に準じて測定したアイゾット衝撃強度（23℃、ノッチ付き）は382J/mであり、半破壊であった。

[0123] [比較例4]

三井化学製ポリ乳酸（登録商標レイシア グレードH100）100重量部を用いた他は実施例11と同様に溶融・成形を行い、成形品を得た。得られた成形品にノッチを形成し、ASTM D256に準じて測定したアイゾット衝撃強度（23℃、ノッチ付き）は33J/mであった。

[0124] [比較例5]

三井化学製ポリ乳酸（登録商標レイシア グレードH100）85重量部および三井化学製エチレンブテン共重合体（登録商標タフマー、グレードA4050）15重量部を用いた他は実施例11と同様に混合・成形を行い、成形品を得た。得られた成形品にノッチを形成し、ASTM D256に準じて測定したアイゾット衝撃強度（23℃、ノッチ付き）は39J/mであった。

[0125] [実施例12]

三井化学製ポリ乳酸（登録商標レイシア グレードH100）50重量部および三井化学製ポリプロピレン（登録商標三井ポリプロ：230℃のMFR24.9g/10分、融点161℃、重量平均分子量22.2万）50重量部および前記ポリプロピレンーポリメタクリル酸メチルブロック共重合体（C-3-1）5重量部を混合し、東洋精機社製ラボプラストミルを用いて温度200℃、時間5分、回転数100rpmの条件で混練した。得られた樹脂組成物は目視では均一であった。一部をとり、断面を透過型電子顕微鏡で観察したところ、ポリ乳酸相が島相、ポリプロピレンが海相となっており、島相の大きさはおよそ5μm以下であった。

[0126] 上記で得られた樹脂組成物を温度200℃、圧力10MPa（100kg/cm²）、加圧時間

5分の条件でプレス成形し、厚さ1mm、一辺40mmの正形状のプレス片を得た。得られたプレス片を一辺5mm×5mmの正形状に切り出し、試験片とした。耐熱性の試験はJIS K7196に記載の方法に準じて行った。具体的には、TMA5200(セイコーインスツルメンツ社製)を用い、直径1mmの圧子を用いて50gf/cm²の荷重をかけ、窒素気流下、2℃/分の昇温条件で実施し、針入温度を読み取って軟化温度とした。この試験片の軟化温度は72℃であった。

[0127] [実施例13]

三井化学製ポリ乳酸(登録商標レイシア グレードH100)50重量部および三井化学製ポリプロピレン(登録商標三井ポリプロ:230℃のMFR24.9g/10分、融点161℃、重量平均分子量22.2万)50重量部および前記ポリプロピレン-ポリメタクリル酸メチルブロック共重合体(C-3-2)5重量部を用いた他は実施例12と同様に混合して得られた樹脂組成物は目視では均一であった。一部をとり、断面を透過型電子顕微鏡で観察したところ、ポリ乳酸相が島相、ポリプロピレンが海相となっており、島相の大きさはおよそ5μm以下であった。

[0128] 上記で得られた樹脂組成物を用いて実施例9と同様にJIS K7196に記載の方法に準じて軟化温度を測定した。この試験片の軟化温度は67℃であった。

[0129] [実施例14]

三井化学製ポリ乳酸(登録商標レイシア グレードH100)50重量部および三井化学製ポリプロピレン(登録商標三井ポリプロ:230℃のMFR24.9g/10分、融点161℃、重量平均分子量22.2万)50重量部および前記共重合体(C-1-3)5重量部、無機フィラーとしてタルク(富士タルク工業株式会社製;平均粒子径:4.2μm、見掛け密度:0.13g/ml、白色度:98.5%)10重量部およびラバーとしてスチレン・エチレン・ブチレン・スチレン系のSEBSラバー(230℃測定MFR:4.5g/10分、比重:0.89、スチレン含量:18wt%)10重量部をミキサーで均一にブレンドし、TEM35BS二軸押出機(東芝機械株式会社製)を用いてシリンダー温度180℃で熔融混練の後ペレット化し、熱可塑性樹脂組成物(D)を得た。次にTi-80G2射出成形機(東洋機械金属株式会社製)で、シリンダー設定温度170〜200℃、金型温度80℃、射出+保圧時間10秒、冷却時間30秒の条件にて射出成形し、3.2mm厚のASTM

試験片を得た。得られた試験片の0.45MPa荷重下の熱変形温度は63℃、23℃雰囲気下のアイゾット衝撃強度は101J/mであった。また、実施例9と同様に熔融混練したペレットを成形し、JIS K7196に記載の方法に準じて軟化温度を測定した。この試験片の軟化温度は167.3℃であった。

[0130] [実施例15]

三井化学製ポリ乳酸(登録商標レイシア グレードH100)50重量部、三井化学製ブロックポリプロピレン(登録商標三井ポリプロ:230℃測定MFR:25g/10分、比重:0.91、ノルマルデカンに可溶な成分量:8%)50重量部、SEBS(旭化成株式会社製タフテック:温度230℃、荷重2.16kgfでのMFR:4.5g/10分、スチレン/エチレン・ブテンの比18/82、比重0.89)10重量部、タルク(富士タルク工業株式会社製;平均粒子径:4.2 μ m、見掛け密度:0.13g/ml、白色度:98.5%)10重量部、共重合体(C-1-3)5重量部をミキサーで均一にブレンドし、TEM35BS二軸押出機(東芝機械株式会社製)を用いてシリンダー温度180℃で熔融混練の後ペレット化し、熱可塑性樹脂組成物(D)を得た。次にIS-55射出成形機(東芝機械株式会社製)で、シリンダー設定温度210℃、金型温度80℃、射出+保圧時間10秒、冷却時間30秒の条件にて射出成形した。3.2mm厚のASTM試験片を得た。得られた試験片の0.45MPa荷重下の熱変形温度は77℃、23℃雰囲気下のアイゾット衝撃強度は110J/mであった。また、実施例9と同様に熔融混練したペレットを成形し、JIS K7196に記載の方法に準じて軟化温度を測定した。この試験片の軟化温度は164.9℃であった。

[0131] [実施例16]

三井化学製ポリ乳酸(登録商標レイシア グレードH100)50重量部および三井化学製ポリプロピレン(登録商標三井ポリプロ230℃測定MFR:13g/10分、融点165℃、重量平均分子量33.9万)50重量部および前記共重合体(C-1-3)5重量部、無機フィラーとしてタルク(富士タルク工業株式会社製;平均粒子径:4.2 μ m、見掛け密度:0.13g/ml、白色度:98.5%)10重量部およびラバーとしてスチレン・エチレン・ブチレン・スチレン系のSEBSラバー(230℃測定MFR:4.5g/10分、比重:0.89、スチレン含量:18wt%)10重量部をミキサーで均一にブレンドし、TEM35B

S二軸押出機(東芝機械株式会社製)を用いてシリンダー温度180℃で熔融混練の後ペレット化し、熱可塑性樹脂組成物(D)を得た。次にTi-80G2射出成形機(東洋機械金属株式会社製)で、シリンダー設定温度170〜200℃、金型温度80℃、射出+保圧時間10秒、冷却時間30秒の条件にて射出成形し、3.2mm厚のASTM試験片を得た。得られた試験片の0.45MPa荷重下の熱変形温度は105℃、23℃雰囲気下のアイゾット衝撃強度は103J/mであった。また、実施例9と同様に熔融混練したペレットを成形し、JIS K7196に記載の方法に準じて軟化温度を測定した。この試験片の軟化温度は167.4℃であった。

[0132] [比較例6]

共重合体(C-1-3)を添加しないほかは実施例16と同様に、三井化学製ポリ乳酸(登録商標レイシア グレードH100)50重量部、三井化学製ブロックポリプロピレン(登録商標三井ポリプロ:230℃測定MFR:25g/10分、比重:0.91、ノルマルデカンに可溶な成分量:8%)50重量部、SEBS(旭化成株式会社製タフテック:温度230℃、荷重2.16kgfでのMFR:4.5g/10分、スチレン/エチレン・ブテンの比18/82、比重0.89)10重量部、タルク(C-1)(富士タルク工業株式会社製;平均粒子径:4.2 μ m、見掛け密度:0.13g/ml、白色度:98.5%)10重量部をミキサーで均一にブレンドし、TEM35BS二軸押出機(東芝機械株式会社製)を用いてシリンダー温度200℃で熔融混練の後ペレット化し、熱可塑性樹脂組成物(D)を得た。次にIS-55射出成形機(東芝機械株式会社製)で、シリンダー設定温度170〜210℃、金型温度30℃、射出+保圧時間10秒、冷却時間30秒の条件にて射出成形し、3.2mm厚のASTM試験片を得た。得られた試験片の0.45MPa荷重下の熱変形温度は58℃、23℃雰囲気下のアイゾット衝撃強度は55J/mであった。変性ポリオレフィンを添加していないため、衝撃強度が低下した。また、実施例9と同様に熔融混練したペレットを成形し、JIS K7196に記載の方法に準じて軟化温度を測定した。この試験片の軟化温度は58.6℃であった。

[0133] [実施例17]

三井化学製ポリ乳酸(登録商標レイシア グレードH280)50重量パーセントおよび三井化学製ブロックポリプロピレン(登録商標三井ポリプロ:230℃測定MFR:25g/

10分、比重:0.91、ノルマルデカンに可溶な成分量:8%)50重量部、前記共重合体(C-1-3)5重量部を混合し、東洋精機社製ラボプラストミルを用いて温度200℃、時間5分、回転数100rpmの条件で混練した後、圧力1.0MPa(100kg/cm²)、加圧時間5分の条件でプレスした後に急冷することにより黄白半透明のシートを得た。その後、120℃で一軸方向に面積比で4倍以上に強延伸したところ、白色の光沢のあるフィルムを得た。走査型電子顕微鏡で観察したところ、ポリ乳酸とポリプロピレンが界面で剥離した空洞は10μm未満であり、反射材料フィルムとしては十分なフィルムであった。

[0134] [比較例7]

共重合体(C-1-3)を添加しないほかは実施例17と同様に三井化学製ポリ乳酸(登録商標レイシア グレードH280)50重量パーセントおよび三井化学製ブロックポリプロピレン(登録商標三井ポリプロ:230℃測定MFR:25g/10分、比重:0.91、ノルマルデカンに可溶な成分量:8%)50重量部、前記共重合体(C-1-3)5重量部を混合し、東洋精機社製ラボプラストミルを用いて温度200℃、時間5分、回転数100rpmの条件で混練した後、圧力10MPa(100kg/cm²)、加圧時間5分の条件でプレスした後に急冷することにより黄白半透明のシートを得た。その後、120℃で一軸方向に面積比で4倍以上に強延伸したところ、得られたフィルムは光沢のないものであり、走査型電子顕微鏡で観察したところ、ポリ乳酸とポリプロピレンが界面で剥離した空洞は50μmを超えるものであり、反射材料フィルムとしては不十分なフィルムであった。

産業上の利用可能性

- [0135] 本発明にかかる、脂肪族ポリエステル樹脂(A)とポリオレフィン樹脂(B)、および変性ポリオレフィン樹脂(C)を含んでなる樹脂組成物(D)からえられる成形物は耐熱性、耐衝撃性に優れ、自動車材料、家電材料部品、電子・電気部品、容器、医用材料その他各種産業資材として使用できる。

請求の範囲

- [1] 脂肪族ポリエステル樹脂(A) 1〜99重量部、ポリオレフィン樹脂(B) 99〜1重量部(ただし(A)と(B)の合計を100重量部とする)及び変性ポリオレフィン樹脂(C)を0.1〜100重量部含んでなることを特徴とする樹脂組成物(D)。
- [2] 前記変性ポリオレフィン樹脂(C)が(C-1)、(C-2)、(C-3)からなる群より選ばれた少なくとも1種を0.1〜100重量部含んでなることを特徴とする樹脂組成物(D)。
- (C-1)プロピレン系ポリオレフィンセグメント(a)と乳酸を構成成分として含むセグメント(b)とが共有結合を介してブロック状および／またはグラフト状に結合している構造を有する共重合体であり、プロピレン系ポリオレフィンセグメント(b)の数平均分子量が1000以上10万以下であり、乳酸を構成成分として含むセグメント(a)の数平均分子量が1000以上20万以下であり、プロピレン系ポリオレフィンセグメント(a)と乳酸を構成成分として含むセグメント(b)の重量組成が10／90〜90／10である共重合体。
- (C-2)アクリル単位を構成成分として含むセグメントとエチレン系ポリオレフィンセグメントが共有結合を介してブロック状および／またはグラフト状および／またはランダム状に結合している構造を有する共重合体。
- (C-3)アクリル単位を構成成分として含むセグメントとプロピレン系ポリオレフィンセグメントが共有結合を介してブロック状および／またはグラフト状および／またはランダム状に結合している構造を有する共重合体。
- [3] プロピレン系ポリオレフィンセグメント(a)と乳酸を構成成分として含むセグメント(b)とが共有結合を介してブロック状および／またはグラフト状に結合している構造を有する共重合体であり、プロピレン系ポリオレフィンセグメント(b)の数平均分子量が1000以上10万以下であり、乳酸を構成成分として含むセグメント(a)の数平均分子量が1000以上20万以下であり、プロピレン系ポリオレフィンセグメント(a)と乳酸を構成成分として含むセグメント(b)の重量組成が10／90〜90／10である変性ポリオレフィン樹脂(C-1)。
- [4] ポリオレフィン樹脂にヒドロキシル基を有するビニルモノマーがグラフト反応した変性ポリオレフィン樹脂の存在下で、ラクチドまたは乳酸を含むモノマーを重合させること

、あるいはビニルモノマーとラクチドまたは乳酸を含むモノマーの重合体とポリオレフィンとを反応させることを特徴とする請求項1〜3記載の変性ポリオレフィン樹脂(C-1)の製造方法。

- [5] 前記変性ポリオレフィン樹脂(C-2)がアクリル酸単位を構成成分として含むセグメントとエチレン系ポリオレフィンプロックを有する共重合体である、請求項2記載の樹脂組成物(D)。
- [6] 前記変性ポリオレフィン樹脂(C-2)がメタクリル酸メチル単位を構成成分として含むセグメントとエチレン系ポリオレフィンプロックを有する共重合体である、請求項2に記載の樹脂組成物(D)。
- [7] 前記変性ポリオレフィン樹脂(C-3)がアクリル酸単位を構成成分として含むセグメントとプロピレン系ポリオレフィンプロックを有する共重合体である、請求項2記載の樹脂組成物(D)。
- [8] 前記変性ポリオレフィン樹脂(C-3)がメタクリル酸メチル単位を構成成分として含むセグメントとプロピレン系ポリオレフィンプロックを有する共重合体である、請求項2に記載の樹脂組成物(D)。
- [9] 脂肪族ポリエステル樹脂(A)40〜99重量部、ポリオレフィン樹脂(B)60〜1重量部(ただし、(A)と(B)の合計を100重量部とする)及び変性ポリオレフィン樹脂(C)として(C-1)、(C-2)、(C-3)からなる群より選ばれた少なくとも1種を0.1〜50重量部含んでなる樹脂組成物から得られる軟化温度が60℃以上であることを特徴とする樹脂組成物(D)。
- [10] 脂肪族ポリエステル樹脂(A)40〜99重量部、ポリオレフィン樹脂(B)60〜1重量部(ただし、(A)と(B)の合計を100重量部とする)及び変性ポリオレフィン樹脂(C)(C-1)、(C-2)、(C-3)からなる群より選ばれた少なくとも1種を0.1〜50重量部含んでなる樹脂組成物から得られるアイゾッド衝撃強度が100J/m以上であることを特徴とする樹脂組成物(D)。
- [11] 請求項1記載の樹脂組成物(D)からなる自動車材料部品。
- [12] 請求項1記載の樹脂組成物(D)からなる家電材料部品。
- [13] 請求項1記載の樹脂組成物(D)からなる電気・電子材料部品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/001903

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C08L67/00, C08L23/00, C08L51/06, C08L53/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C08L23/00-23/36, C08L51/06, C08L53/00, C08L67/00-67/02,
C08L67/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-2773 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 08 January, 2004 (08.01.04), Claim 1; Par. Nos. [0022], [0027] & EP 1490435 A1 & WO 03/82980 A1	1-13



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
25 February, 2005 (25.02.05)Date of mailing of the international search report
15 March, 2005 (15.03.05)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L 67/00、C08L 23/00、C08L 51/06、C08L 53/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L 23/00- 23/36、C08L 51/06、C08L 53/00、
C08L 67/00- 67/02、C08L 67/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-2005年
 日本国公開実用新案公報 1971-2005年
 日本国登録実用新案公報 1994-2005年
 日本国実用新案登録公報 1996-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2004-2773 A (三井化学株式会社) 2004. 01. 08、【請求項1】、段落【0022】、【0027】 & EP 1490435 A1 & WO 03/82980 A1	1-13

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

25. 02. 2005

国際調査報告の発

15. 3. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

森川 聡

4 J

9268

電話番号 03-3581-1101 内線 3456